

THÈSES

présentées

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE LYON

pour obtenir

le titre d' **INGÉNIEUR - DOCTEUR**

par

JEAN - CLAUDE REMY

INGÉNIEUR - CHIMISTE I. C. B.

PREMIÈRE THÈSE

CONTRIBUTION A L'ÉTUDE DE L'ÉQUILIBRE MONOARIANT
DE DISSOCIATION THERMIQUE DE L'IODATE DE SODIUM

DEUXIÈME THÈSE

Propositions données par la Faculté

Soutenues le 5 Juin 1963

devant la Commission d'Examen :

MM. M. PRETTRE

Président

CH. EYRAUD

S. J. TEICHNER

J. BOUSQUET

Membres du Jury

THÈSES

présentées

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE LYON

pour obtenir

le titre d' **INGÉNIEUR - DOCTEUR**

par

JEAN - CLAUDE REMY

INGÉNIEUR - CHIMISTE I.C.B.

PREMIÈRE THÈSE

CONTRIBUTION A L'ÉTUDE DE L'ÉQUILIBRE MONOVARIANT
DE DISSOCIATION THERMIQUE DE L'IODATE DE SODIUM

DEUXIÈME THÈSE

Propositions données par la Faculté

Soutenues le 5 Juin 1963
devant la Commission d'Examen :

MM. M. PRETTRE

Président

CH. EYRAUD

S. J. TEICHNER

J. BOUSQUET

} Membres du Jury

THÈSE

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE LYON

pour obtenir

le titre de DOCTEUR

par

JEAN-CLAUDE REMY

INGÉNIEUR - CHIMISTE I.C.B.



CONTRIBUTION A L'ÉTUDE DE LA RÉACTION
DE DISSOCIATION THERMIQUE DE L'IODURE DE SODIUM

DOCTEUR EN SCIENCES

Présentée par le candidat

Soutenue le 3 Juin 1962

Devant la Commission d'Examen :

Président	M. A. PIERRE
Membre du Jury	C. B. B. B.
	M. A. T. C. H. E. N. T.
	A. B. O. U. S. S. E. T.

UNIVERSITE de LYON

=====

FACULTE des SCIENCES

=====

Doyens Honoraires

MM. LONGCHAMBON, DOUIN, MOUSSA, GAUTHIER Henri.

Professeurs Honoraires

MM. LOCQUIN, de LARAMBERGUE, DOEUVRE, SOLLAUD, MENTZER, MOUSSA, JAFFARD, DOUIN
EYRAUD Henri.

Doyen

M. BRACONNIER

Accesseur.

M. MESNARD

Professeurs.

MM. LONGCHAMBON	Minéralogie
DEJARDIN	Physique Générale
COURTY	Chimie-Physique
PRETTRE	Chimie Industrielle
KUHNER	Botanique
MALECOT	Mécanique rationnelle et appliquée
PARIS	Chimie Minérale
AUMERAS	Chimie
COLONGE	Chimie Organique
FLANDRIN	Géologie appliquée
JANIN	Physique Expérimentale
BERNARD	Physique Industrielle
DUFAY Jean	Astronomie
NIGON	Zoologie Expérimentale
GAUTHIER Henri	Géologie Générale
VIRET	Géologie Générale
WAUTIER	Zoologie

CHOPIN	Chimie Biologique
CUEILLERON	Chimie
BRACONNIER	Calcul Différentiel et Intégral
EYRAUD Charles	Chimie-Physique Appliquée
SARAZIN	Physique Nucléaire
PERES	Physiologie
MESNARD	Electronique
GRANDMONTAGNE	Physique
BOIDIN	Microbiologie et Mycologie
BOUTILLIER	Minéralogie
LAFOUCRIERE	Physique Nucléaire
DREUX	Chimie Organique
TEICHNER	Chimie Industrielle
PAVANS de CECCATTY	Zoologie
DUFAY Maurice	Physique de l'Atmosphère
MERLIN	Chimie Analytique
FRAISSE	Mathématiques

Professeurs sans chaire

MM. GAUME	Physique
PHILBERT	Physique Nucléaire
COHEN-ADAD	Chimie
DEPRAZ	Physique Nucléaire
FERON	Mathématiques
LAFORGUE	Physique
DAVID Louis	Géologie Générale
GAUTHIER Jean	Chimie
LEGAY	Zoologie Expérimentale S.P.C.N.
UZAN	Physique S.P.C.N.
CHENEVOY	Géologie Appliquée
CHANEL	Psychophysiologie
ASCH	Physique
GINET	Zoologie
MAURY	Mathématiques
MICHEL	Minéralogie
DUCET	Biologie végétale

Maîtres de Conférences.

Mle MAITROT	Physique
Mme ERICSON	Physique Générale
GEVIN	Géologie Générale
PONASSE	Mathématiques
MARTEL	Mécanique
CHERY	Physique
LEFEBVRE	Mathématiques
d'INCAN	Physique
PERNET	Mathématiques
Mle GAUTHERON	Chimie Biologique
BERGEON	Physique C.S.U.
MATHIEU	Mécanique des Fluides
LUBET	Physiologie
ERBEIA	Physique
DESCOTES	Chimie Organique
PICARD	Mathématiques
LEMOIGNE	Botanique

Maître de Conférences-adjoint

M. PIERRON	Chimie
------------	--------

Secrétaire Principal Honoraire

M. ROUX

Conseiller Administratif

M. BURNET

=====

A MA MERE

A MA FEMME

Témoignage de profonde affection
et de reconnaissance

A MON FILS

A mon Maître, J. BOUSQUET

Maître de Conférences

à

l'Institut National des Sciences Appliquées
de LYON

En témoignage de mon profond
respect et de ma vive gratitude.



Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41554212_0017

AVANT - PROPOS

Le présent travail a été réalisé au Laboratoire de Chimie Minérale de l'Institut National des Sciences Appliquées de Lyon.

Je tiens à exprimer à Monsieur le Professeur J. BOUSQUET, Maître de Conférences à l'I.N.S.A. ma profonde gratitude pour l'aide qu'il m'a apportée et pour l'appui que j'ai toujours trouvé auprès de lui.

Je prie Monsieur le Professeur M. PRETTRE, Membre correspondant de l'Institut, Directeur de l'Institut de Recherches sur la Catalyse, Directeur du Département de Chimie de l'I.N.S.A., d'agréer l'expression de ma profonde reconnaissance, pour avoir bien voulu accepter de parrainer ce travail et de présider mon Jury, et pour l'intérêt qu'il n'a cessé de me manifester.

Je tiens à remercier Monsieur le Professeur L. EYRAUD , ainsi que des collaborateurs, Mademoiselle C. BERGER et Monsieur M. RICHARD, Chefs de Travaux pour l'aide qu'ils m'ont apportée dans l'élaboration de la partie calorimétrique de ce travail.

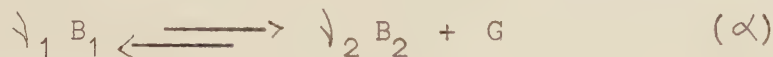
Je remercie Messieurs les Professeurs CH. EYRAUD et S. TEICHNER, Professeurs à la Faculté des Sciences de Lyon d'avoir bien voulu accepter d'être les membres de mon Jury.

Je remercie, enfin, tous mes camarades de laboratoire, pour l'ambiance si sympathique qu'il ont créée et pour les discussions si profitables que nous avons eues.

CONTRIBUTION A L'ETUDE
DE L'EQUILIBRE MONOVARIENT
DE DISSOCIATION THERMIQUE
DE L'IODATE DE SODIUM

- INTRODUCTION -

La Thermodynamique classique permet l'étude des réactions du type :



(G étant un gaz) lorsque B_1 et B_2 sont des corps solides purs non miscibles. Le système considéré est monovariant et la pression d'équilibre est uniquement fonction de la température.

Lorsque la phase condensée est un liquide mixte, la variance du système augmente ; la constante d'équilibre et, par suite, la pression d'équilibre deviennent à la fois fonction de la température et de la composition du système et leur calcul est rendu beaucoup plus difficile.

Lorsque les phases condensées sont constituées, d'un corps pur solide B_1 ou B_2 et d'un liquide mixte (B_1, B_2), le système est encore monovariant mais la loi de variation de la pression d'équilibre en fonction de la température est différente de celle relative au corps B_1 et B_2 solides purs ; de tels systèmes, en effet, servent de transition entre l'état B_1 solide, B_2 solide, gaz G, et l'état liquide mixte (B_1, B_2), gaz G.

J. BOUSQUET et M. DODÉ ont étudié l'équilibre entre les oxydes de cuivre et l'équilibre entre l'iodure et l'iodate de potassium, dans le cas où les systèmes considérés sont monovariants.

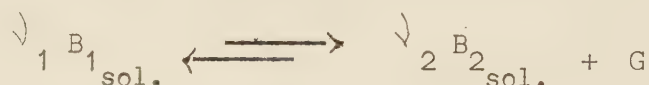
C'est dans le but d'approfondir cette étude que Monsieur le Professeur BOUSQUET nous a suggéré l'étude du système, iodure et iodate de sodium.

Pour cela, nous nous sommes d'abord intéressées aux domaines de température où les phases condensées sont des solides purs, puis à ceux où l'une des phases condensées est un liquide mixte.

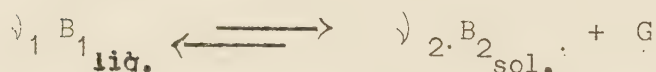
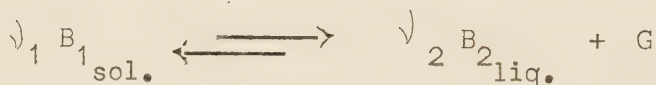
Nous avons été amenées à suivre le plan que voici :

- 1) - Dans une première partie, nous établissons le diagramme binaire de fusion du système $\text{NaIO}_3 - \text{NaI}$ afin de déterminer, en fonction de la température, la nature des phases condensées du système.
- 2) - Dans une deuxième partie, nous déterminons calorimétriquement les constantes thermodynamiques non fournies par la littérature relatives à NaI et NaIO_3 et nécessaires aux calculs.
- 3) - Dans une troisième partie, nous procédons à une étude théorique des réactions du type (α).

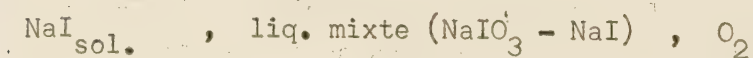
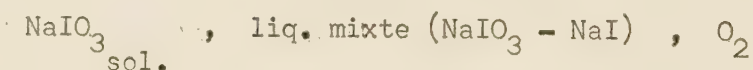
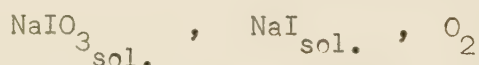
a) dans le cas où les phases condensées sont des solides purs



b) dans le cas où l'une des phases condensées est un liquide mixte



Et nous appliquons ces résultats au cas des systèmes :



- 4) - Dans une quatrième partie, nous étudions expérimentalement ces équilibres et comparons les résultats obtenus avec les résultats calculés.

- 5) - Dans une cinquième partie, nous étudions qualitativement et quantitativement la réaction de décomposition de l'iodate de sodium, et montrons que les produits de cette réaction sont exclusivement NaI et O_2 .

Nous essayons ensuite de déterminer la nature de la réaction d'oxydation des iodures alcalins par l'oxygène avec formation d'iode, d'iodate et d'oxyde, et les facteurs qui interviennent dans cette réaction.

Nous tirons enfin la conclusion de ce travail qui montre la possibilité, connaissant certaines données thermodynamiques courantes ou accessibles par le calcul, de déterminer, avant toute expérience, les pressions d'équilibre des systèmes monovariants du type ;



CHAPITRE I

DIAGRAMME de FUSION du SYSTEME NaIO₃ - NaI

L'étude thermodynamique de la décomposition de l'iodate de sodium suivant l'équation :



exige, ainsi que nous l'avons indiqué dans l'introduction, la connaissance préalable du diagramme de fusion du système NaIO₃ - NaI.

PRINCIPE .-

Le principe de l'établissement des diagrammes binaires à eutectique, par la méthode thermique est extrêmement simple ; il suffit de chauffer un mélange de concentration donnée au-dessus de son point de fusion , puis d'enregistrer la courbe de refroidissement. Des accidents de la courbe, on déduit la température de cristallisation commençante et la température de l'eutectique. Cette méthode a fait l'objet de nombreux exposés ⁽¹⁾ et est couramment utilisée.

Il est toutefois indispensable, pour éviter les phénomènes de surfusion, d'obtenir un refroidissement lent et linéaire, et d'assurer une bonne homogénéité du mélange par une agitation vigoureuse.

Pour le cas du système NaIO₃ - NaI, le problème se complique beaucoup du fait de la décomposition de l'iodate de sodium à des températures nettement inférieures à son point de fusion. L'iodate de sodium se décomposant lors du chauffage et lors du refroidissement du mélange, la composition du mélange aux différentes températures où sont observés les accidents sur la courbe de refroidissement ne correspond ni à la composition de départ, ni à la composition de fin d'expérience. Il est donc nécessaire de connaître à chaque instant la composition du mélange.

Celle-ci nous a été fournie par la mesure du volume de l'oxygène dégagé.

APPAREILLAGE : (fig. 1)

L'appareil que nous avons utilisé est analogue à celui mis au point par J. BOUSQUET et M. DODÉ pour l'établissement du diagramme de fusion du système $\text{KIO}_3 - \text{KI}$. (2).

Il est constitué d'un four, d'un tube à réaction étanche muni de différents accessoires pour assurer une bonne agitation et permettre la mesure de la température, et d'un débitmètre permettant la mesure du volume d'oxygène dégagé.

La fusion est effectuée dans un creuset de platine placé dans un tube de quartz, relié à sa partie supérieure à un long tube horizontal de 60 mm de diamètre, rempli d'eau saturée d'oxygène et muni d'un orifice de trop plein qui débouche dans une éprouvette. Cette éprouvette est munie d'un flotteur relié à une plume de baromètre enregistreur qui indique sur un tambour animé d'un mouvement de rotation uniforme, la hauteur d'eau dans l'éprouvette.

L'agitation est assurée par un anneau de platine, plongeant dans le mélange, et relié à un noyau de fer doux placé à la partie supérieure et à l'intérieur du tube de quartz. Le noyau de fer doux se trouve dans le champ d'une bobine magnétique extérieure qui est animée mécaniquement d'un mouvement de haut en bas.

La température est repérée à l'aide d'un thermocouple : chromel-alumel, préalablement étalonné et placé dans un tube de quartz plongeant dans le mélange. Le thermocouple est relié à un millivoltmètre enregistreur par l'intermédiaire d'une soudure froide maintenue à 0°C.

Un piège situé entre le tube de quartz et l'ampoule horizontale arrête le cas échéant, les petites quantités d'iode qui peuvent se former à la suite de l'oxydation de l'iodure par l'oxygène (Réf. Chapitre V).

L'orifice de remplissage de l'ampoule horizontale (E) permet de ramener rapidement le niveau d'eau dans l'éprouvette à l'origine, au cours d'une expérience lorsque le volume d'oxygène dégagé est trop important pour les dimensions de l'appareil.

2. PROCÉDÉ

Un essai à blanc permet de tracer la courbe correspondant à la dilata-
tion de l'oxygène en fonction de la température. De la différence entre la courbe
étalon ainsi obtenue et la courbe enregistrée au cours de l'expérience on tire par
un calcul simple le volume d'oxygène dégagé, ramené à la température ambiante.

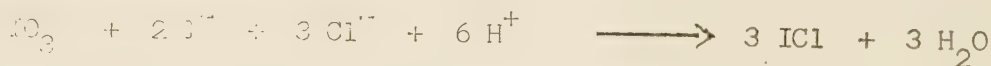
En partant d'iodate de sodium pur ou de mélanges à forte teneur en
iodate de sodium, il nous a été possible de régler, la décomposition en fonction de
la température maximale atteinte, ainsi que la teneur en oxygène de
l'atmosphère régnant au-dessus du mélange et d'atteindre presque toutes les compo-
sitions désirées. Cependant, la vitesse de décomposition de NaIO_3 à des températures
supérieures à 400°C ne permet pas d'obtenir d'accidents sur la courbe de refroidis-
sment pour un mélange de concentration en iodure de sodium inférieur à 0,03.

La vitesse de refroidissement obtenue est presque linéaire et voisine
de 2° par minute.

Les enregistrements terminés (celui de la courbe de refroidissement
et celui du dégagement d'oxygène), nous avons procédé à l'analyse du mélange re-
froidi et dissous dans de l'eau distillée et décarbonatée.

Pour déterminer la quantité d'iodate de sodium restant, il suffit de
doser par une solution N/10 de thiosulfate de sodium, l'iode dégagé par action de
 H_2SO_4 dilué, sur la prise d'essai en présence d'un excès d'iodure. Pour doser l'io-
dure présent nous avons utilisé la méthode d'ANDREWS⁽³⁾. Ce dernier dosage se fait
par action, sur la prise d'essai, d'une solution titrée d'iodate de sodium en milieu
acide chlorhydrique 6 N, en présence de tétrachlorure de carbone.

L'équation de réaction s'écrit

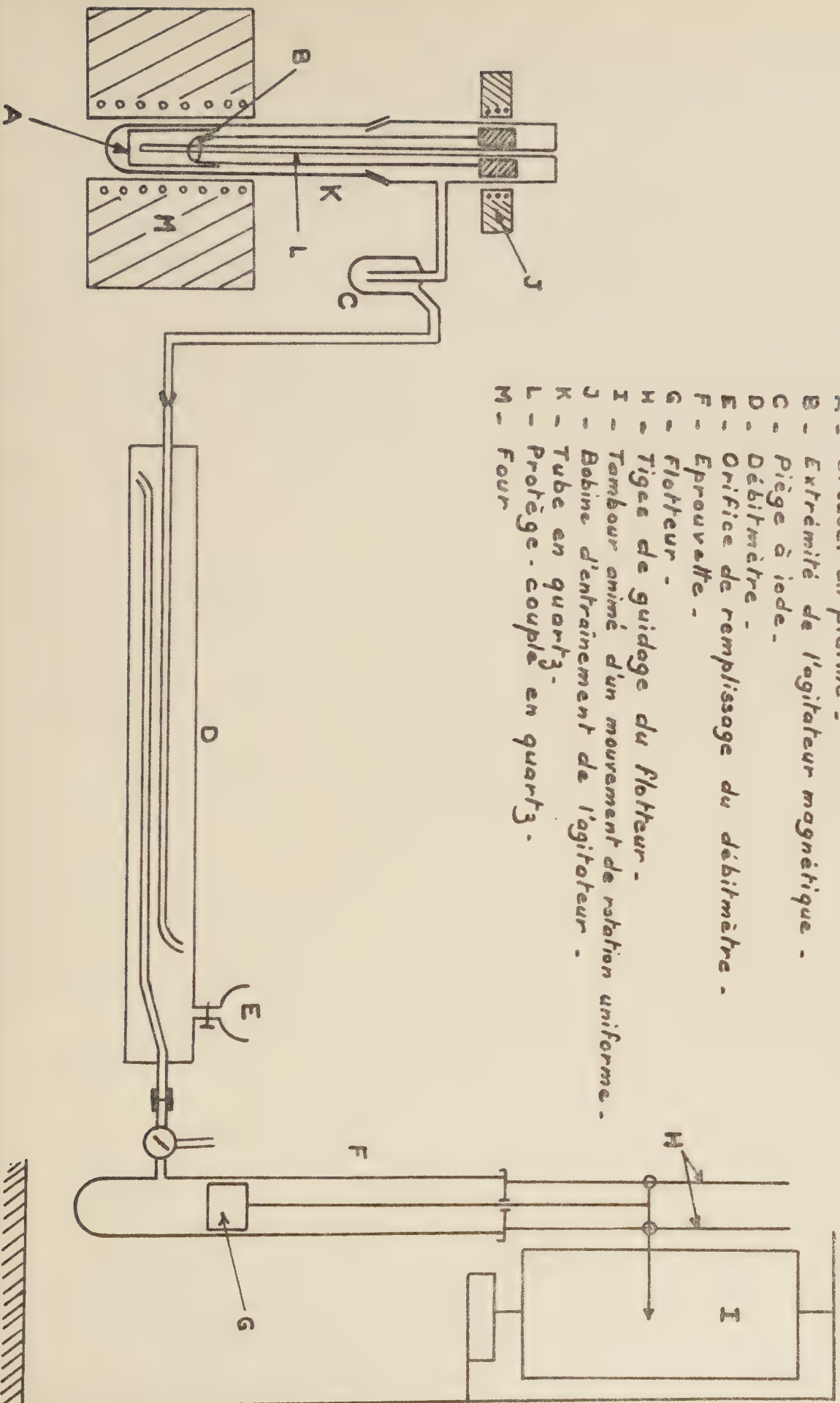


Le virage se fait par passage du tétrachlorure de carbone du rose à
l'orangé après une vigoureuse agitation. Il faut évidemment tenir compte de
l'iodate qui se trouve dans la prise d'essai avec l'iodure, et lorsque la concentra-
tion en iodate de la prise d'essai est trop importante pour l'iodure de sodium qui

Figure 1

APPAREIL POUR L'ETABLISSEMENT DU DIAGRAMME DE FUSION $\text{NoIO}_3\text{-NoI}$

- A - Creuset en platine -
- B - Extrémité de l'agitateur magnétique -
- C - Piège à iode -
- D - Débitmètre -
- E - Orifice de remplissage du débitmètre -
- F - Eprouvette -
- G - Flotteur -
- H - Tiges de guidage du flotteur -
- I - Tambour animé d'un mouvement de rotation uniforme -
- J - Bobine d'entraînement de l'agitateur -
- K - Tube en quartz -
- L - Protège-couple en quartz -
- M - Four



s'y trouve, il faut ajouter une quantité connue d'une solution titrée d'iodure de sodium et doser l'excès d'iodure par la solution titrée d'iodate.

La courbe de dégagement d'oxygène permet alors de déterminer la composition des mélanges correspondant aux accidents de la courbe de refroidissement, soit à partir de la composition initiale soit à partir de celle du mélange final. Les résultats ont toujours bien concordé (erreur $< 0,2\%$).

RESULTATS : (fig. 2)

Le tableau suivant donne en fonction de la concentration molaire en iodure de sodium les températures T_1 de solidification commençante et T_2 de l'eutectique.

NaI (%)	2,9	10,6	12,2	20,3	29,1	35,5	41	42,2	42,3	48,8	49,3	49,4	60,1
T_1 (°C)	420	414	412	395	372	346	329	343	346	396	398	402	478
T_2 (°C)	309	316	312	320	320	318	320	320	318	320	320	320	318

NaI (%)	62,3	66	69,5	73	87,6	89,3	92,3	94	99	100
T_1 (°C)	491	506	530	544	611	614	626	636	650	653
T_2 (°C)	317	315	312	311	306	308	314	304	312	-

Il s'agit donc d'un diagramme binaire simple à eutectique. Par prolongement des 2 courbes du liquidus nous obtenons, pour la concentration à l'eutectique, 40% NaI, 60 % NaIO_3 . Si nous portons pour chaque concentration la longueur du palier pour 1 g. de mélange à l'eutectique nous obtenons 2 courbes se rapprochant de 2 droites qui se coupent entre 40 et 41 % de NaI.

La température de fusion de NaI a été déterminée expérimentalement et trouvée égale à 653°C . Par extrapolation du liquidus, nous obtenons la température de fusion de NaIO_3 égale à $422^{\circ}\text{C} \pm 1$.

Validité des résultats obtenus :

1°) Théoriquement, sur la courbe de refroidissement, nous devons observer un palier eutectique à température fixe quelle que soit la concentration en NaI du mélange. En fait, si pour des mélanges de composition voisine de 40 % NaI, 60 % NaIO_3 , nous observons le palier à 320°C , pour les mélanges contenant moins de 20 % de NaI ou plus de 65 % de NaI, la température eutectique obtenue est légèrement inférieure par suite d'un phénomène de récalescence dû à une mauvaise agitation.

En effet, lorsqu'on refroidit un mélange de composition très différente de la composition de l'eutectique, au voisinage de la température eutectique, le mélange est constitué par une grosse proportion de solide cristallisé ce qui rend l'agitation très difficile.

C'est pourquoi la température eutectique n'est déterminée dans de bonnes conditions qu'avec des mélanges de composition voisine de 40 % NaI, 60 % NaIO_3 .

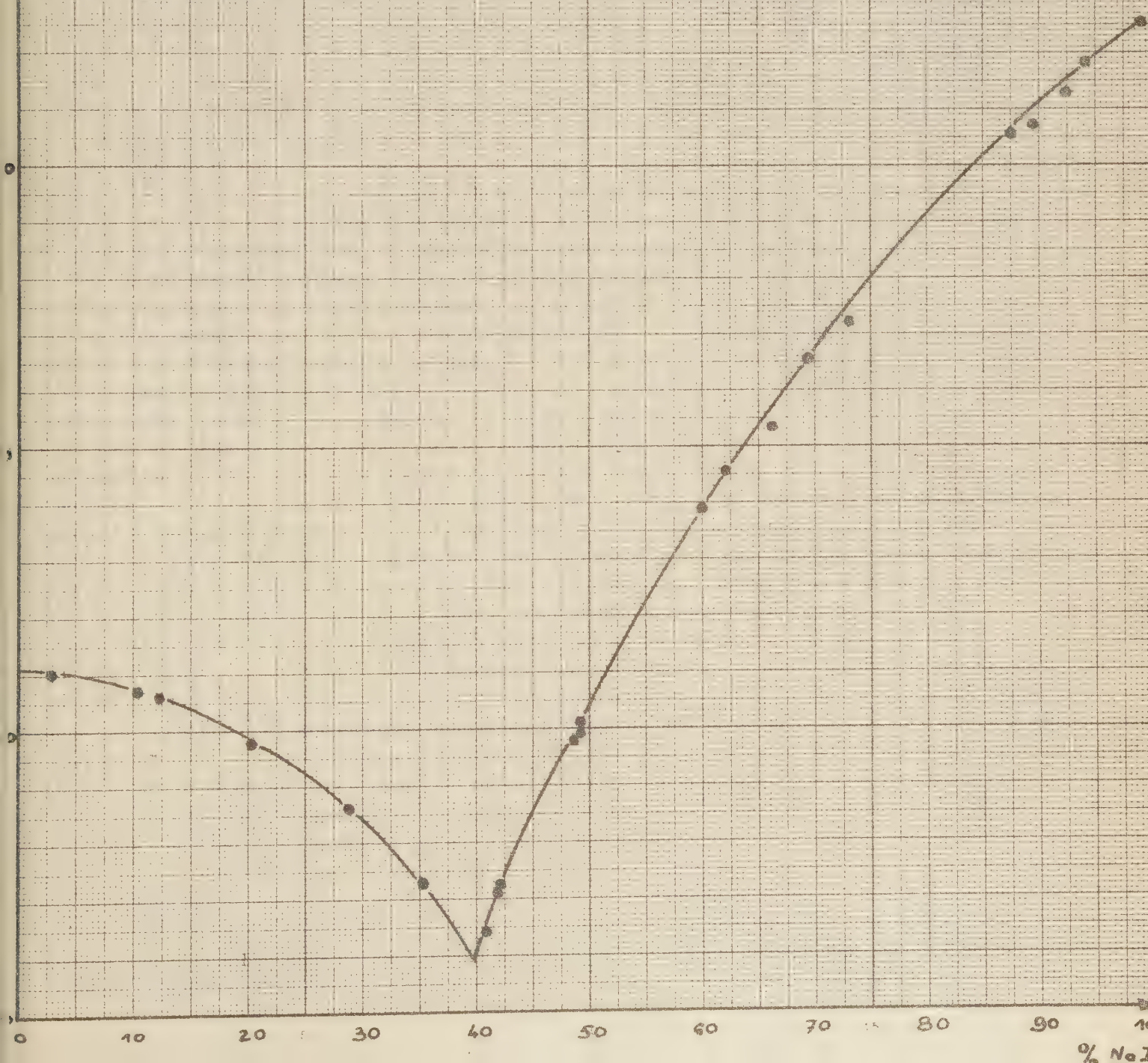
2°) Les accidents de la courbe de refroidissement correspondant à la cristallisation commençante de NaIO_3 pur sont beaucoup plus marqués que ceux correspondant à la cristallisation commençante de NaI pur de sorte que la branche du liquidus correspondant au dépôt d'iodate est déterminée avec plus de précision que celle correspondant au dépôt d'iodure. Ce phénomène peut s'expliquer facilement:

Considérons deux mélanges, le premier contenant 10 % de NaI (température de cristallisation commençante T_1), le deuxième contenant 70 % de NaI (température de cristallisation commençante T_2). Si nous refroidissons, le premier mélange laisse déposer NaIO_3 et le deuxième NaI ; la composition du liquide mixte est donnée par la courbe du liquidus.

Fig 2

Diagramme de Fusion

$\text{NaIO}_3 - \text{NaI}$



Les dimensions de l'appareillage nous permettant de travailler avec de 15 à 20 g de produit, considérons que nous avons dans les 2 cas 0,1 mole du mélange.

A une température ($T_1 - 20^\circ$) la composition du liquide mixte donnée par le diagramme pour le 1er mélange est 21 % NaI, 79 % NaIO_3 , ce qui correspond à une cristallisation entre la température T_1 et la température ($T_1 - 20^\circ$) de 0,0524 moles de NaIO_3 . A la température ($T_2 - 20^\circ$) la composition du 2ème mélange est 66,2 % NaI, 33,8 % NaIO_3 , ce qui correspond à un dépôt de 0,0109 moles de NaI entre T_2 et ($T_2 - 20^\circ$)

Il cristallise donc, pour une même différence de température, environ 5 fois plus d'iodate de sodium dans le premier cas que d'iodure de sodium dans le 2ème cas.

Les accidents sur la courbe de refroidissement étant proportionnels à la chaleur de cristallisation et à la quantité de corps qui cristallise, pour avoir des accidents similaires il faudrait que la chaleur de cristallisation de NaI soit 5 fois plus grande que la chaleur de cristallisation de NaIO_3 . Ce qui n'est pas le cas puisque $L_{\text{NaI}} = 6.700 \text{ cal.}$ et $L_{\text{NaIO}_3} = 8.400 \text{ cal.}$ (Chap. II). Donc dans ces conditions, l'accident marquant le début de cristallisation de NaI est 6 fois plus faible que celui marquant le début de cristallisation de NaIO_3 .

3°) Bien que l'iodate de sodium se décompose par la chaleur en iodure de sodium et en oxygène, nous avons constaté, dans certains cas, la formation d'un peu d'iode et d'oxyde de sodium. En fait cette formation d'iode est due à l'oxydation d'une partie du NaI du mélange par l'oxygène (Chap. V).

Cette réaction secondaire nécessite, pour se faire, une assez forte concentration du mélange en iodure et sa vitesse est faible dans les conditions d'expérience. Il s'ensuit que pour l'établissement de la branche du diagramme correspondant à une teneur en NaI du mélange inférieure à 60 %, nous n'avons pratiquement pas observé de formation d'iode.

Pour les expériences effectuées avec des mélanges contenant plus de 90 % de NaI, nous avons pu diminuer considérablement cette réaction secondaire en remplaçant l'air contenu dans l'appareillage au début de l'expérience, par de l'azote.

Pour les autres expériences effectuées avec des mélanges contenant entre 60 et 90 % de NaI et nécessitant une température maximum de 600°C la pression d'oxygène au-dessus du mélange était au maximum égale à 1 atmosphère.

Cependant, la vitesse d'oxydation de l'iodure était faible, même dans les cas les plus défavorables, c'est ainsi que le dosage du résidu a fait apparaître que moins de 0,2 % du NaI avait été oxydé durant toute l'expérience. Aussi nos résultats sont-ils valables.

=====

o o

o

CHAPITRE I

BIBLIOGRAPHIE

- 1 - PERRIER et BELLANCA .- Att. Acad. Lincei Class. Sci. fis. mat.
Nat. 26 245-51 (1937)
- MINOHUTKIN .- Ann. Secteur. Anal. Phys. Chim. Int. Chim. Gène.
U.S.S.R. 8 373-406 (1936)
- C.T. EDDY .- Re. Sci. Instruments 4 200-5 (1933)
- H.D. CROCKFORD et A.G. HUGUES .- J. Phys. Chim. 34 2624-6 (1930)
- 2 - J. BOUSQUET et M. DODE .- C.R. 230 87 (1950)
- 3 - ANDREWS .- Journ. Of. Ann. Chem. Soc. 25 756 (1903)

=====

"="="="=" "

"="="=" "

"="=" "

"=" "

"

CHAPITRE II

CONSTANTES THERMODYNAMIQUES

de NaIO₃ et de NaI

La littérature donne :

	Q _o Kcal	So cal/degr.mole	Cp Cal/degr.molé
NaIO ₃ :	117,2 ± 0,2 ⁽¹⁾	32,3 ± 1 ⁽³⁾	
NaI :	69,2 ± 0,5 ⁽²⁾	21,4 ± 0,3 ⁽⁴⁾	12,5 + 1,62.10 ⁻³ T ⁽⁵⁾

Nous avons donc mesuré les chaleurs spécifiques de NaIO₃ et les chaleurs de fusion de NaI et de NaIO₃ valeurs nécessaires pour effectuer les calculs du chapitre suivant.

I - DETERMINATION des CHALEURS SPECIFIQUES de NaIO₃ - entre 25°C et 420°C.

Nous avons utilisé le calorimètre mis au point par L. EYRAUD et M. RICHARD⁽⁶⁾, réalisé en alumine frittée et comportant une pile constituée par des thermocouples en série. La valeur de la force électromotrice qui traverse les thermocouples est enregistrée en fonction du temps et l'aire de la courbe ainsi obtenue est proportionnelle à l'énergie mise en jeu.

PRINCIPE de la METHODE BALISTIQUE.

Le calorimètre étant maintenu à une température constante T, nous laissons tomber une nacelle contenant l'iodate de sodium à la température t. L'aire de la courbe obtenue est proportionnelle à l'énergie nécessaire pour faire passer la nacelle et son contenu de la température t à la température T.

MODE OPERATOIRE :

Pour étalonner le calorimètre, nous laissons tomber dans celui-ci un poids déterminé (m) de platine. Les chaleurs spécifiques du platine étant bien connues, nous en déduisons le rapport entre l'énergie mise en jeu et l'aire de la courbe obtenue. Et pour vérifier que ce rapport est constant nous effectuons des essais avec des masses différentes de platine.

Le calorimètre étant étalonné nous renouvelons l'expérience cette fois, avec une nacelle en platine de poids connu (p) contenant une quantité connue (I) d'iodate de sodium. L'énergie mesurée est alors la somme des énergies nécessaires pour faire passer (p) grammes de platine et (I) grammes d'iodate de sodium de la température t à la température T.

Nous choisissons m, p et I de telle sorte que les courbes obtenues soient superposables.

CALCULS :

Les chaleurs spécifiques sont données par une formule du type :

$$C_p = a + b T + c T^{-2}$$

Cp étant donné en calories par moles et par degré. L'énergie absorbée pour faire passer une mole de produit de la température t à la température T est :

$$W = \int_t^T C_p dT$$

$$= \left[aT + \frac{bT^2}{2} - \frac{c}{T} \right]_t^T$$

$$\text{Soit } W = a(T - t) + \frac{b}{2} (T^2 - t^2) - \frac{c}{T} + \frac{c}{t}$$

Avec pour le platine ...a = 5,74

$$b = 1,34 \cdot 10^{-3}$$

$$c = 0,10 \cdot 10^5$$

En rappelant que :

T est la température du calorimètre

t est la température initiale de la nacelle

m est la masse de platine de l'essai étalon

p, est la masse de la nacelle de platine contenant l'iodate de sodium.

I est la masse d'iodate de sodium

et en désignant par :

"Aire 1" l'aire de la courbe obtenue pour l'essai étalon.

"Aire 2" l'aire de la courbe obtenue pour l'essai avec NaIO_3 .

W l'énergie mise en jeu pour une mole

M la masse moléculaire du corps considéré.

Le rapport ENERGIE MISE EN JEU étant constant, nous pouvons pour deux essais
AIRE de la COURBE

exécutés dans les mêmes conditions de température, écrire :

$$\frac{W_{\text{Pt}}}{\text{aire 1}} \times \frac{m}{M_{\text{Pt}}} = \frac{W_{\text{Pt}}}{\text{aire 2}} \times \frac{p}{M_{\text{Pt}}} + \frac{W_{\text{NaIO}_3}}{\text{aire 2}} \times \frac{I}{M_{\text{NaIO}_3}}$$

Or nous avons pris Aire 1 = Aire 2

d'où

$$\frac{W_{\text{Pt}}}{M_{\text{Pt}}} (m - p) = \frac{W_{\text{NaIO}_3} \times I}{M_{\text{NaIO}_3}}$$

soit

$$\left[5,74 (T - t) + \frac{1,34 \cdot 10^{-3}}{2} (T^2 - t^2) + \frac{10^4}{t} - \frac{10^4}{T} \right] \left(\frac{m-p}{I} \right) \left(\frac{M_{\text{NaIO}_3}}{M_{\text{Pt}}} \right) = \int_t^T \text{CpdT}$$

APPLICATIONS :

Essais I et I bis :

$$\begin{array}{ll}
 T = 452^{\circ}\text{K} & m = 9,8369 \text{ g} \\
 & p = 5,3500 \text{ g} \\
 t = 298^{\circ}\text{K} & I = 1,0522 \text{ g}
 \end{array}
 \left. \vphantom{\begin{array}{l} T \\ p \\ I \end{array}} \right\} 4.209 \text{ cal/mole} = \int_{298}^{452} C_p dT$$

Essais 6 bis et 7

$$\begin{array}{ll}
 T = 523^{\circ}\text{K} & m = 10,0685 \text{ g} \\
 & p = 5,3500 \text{ g} \\
 t = 293^{\circ}\text{K} & I = 1,0522 \text{ g}
 \end{array}
 \left. \vphantom{\begin{array}{l} T \\ p \\ I \end{array}} \right\} 6.646 \text{ cal/mole} = \int_{293}^{523} C_p dT$$

Essais 26 et 27

$$\begin{array}{ll}
 T = 343^{\circ}\text{K} & m = 10,4288 \text{ g} \\
 & p = 5,3500 \text{ g} \\
 t = 293^{\circ}\text{K} & I = 1,1578 \text{ g}
 \end{array}
 \left. \vphantom{\begin{array}{l} T \\ p \\ I \end{array}} \right\} 1.394 \text{ cal/mole} = \int_{293}^{343} C_p dT$$

Essais 12 et 13

$$\begin{array}{ll}
 T = 655^{\circ}\text{K} & m = 10,1620 \text{ g} \\
 & p = 5,3500 \text{ g} \\
 t = 299^{\circ}\text{K} & I = 0,9338 \text{ g}
 \end{array}
 \left. \vphantom{\begin{array}{l} T \\ p \\ I \end{array}} \right\} 12.013 \text{ cal/mole} = \int_{299}^{655} C_p dT$$

Essais 8 et 9 bis

$$\begin{array}{ll}
 T = 621^{\circ}\text{K} & m = 10,0685 \text{ g} \\
 & p = 5,3500 \text{ g} \\
 t = 297^{\circ}\text{K} & I = 0,9373 \text{ g}
 \end{array}
 \left. \vphantom{\begin{array}{l} T \\ p \\ I \end{array}} \right\} 10.607 \text{ cal/mole} = \int_{297}^{621} C_p dT$$

Interprétation graphique : (fig. 3)

Nous portons sur un graphique de coordonnées C_p et T les valeurs des énergies obtenues, qui sont représentées par des aires.

Pour arriver à cette représentation nous admettons que C_p est constant entre 293°K et 343°K et nous ramenons tous les essais à 298°K comme origine en ajoutant algébriquement l'aire correspondant à la variation d'énergie entre la température initiale et 298°K.

Soit :


$$C_p dT = 1.254,6 \text{ cal/mole}$$

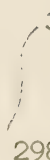

$$C_p dT = 4.209 \text{ cal/mole}$$


$$C_p dT = 6.507,6 \text{ cal/mole}$$


$$C_p dT = 10.579 \text{ cal/mole}$$


$$C_p dT = 12.041 \text{ cal/mole}$$

D'où

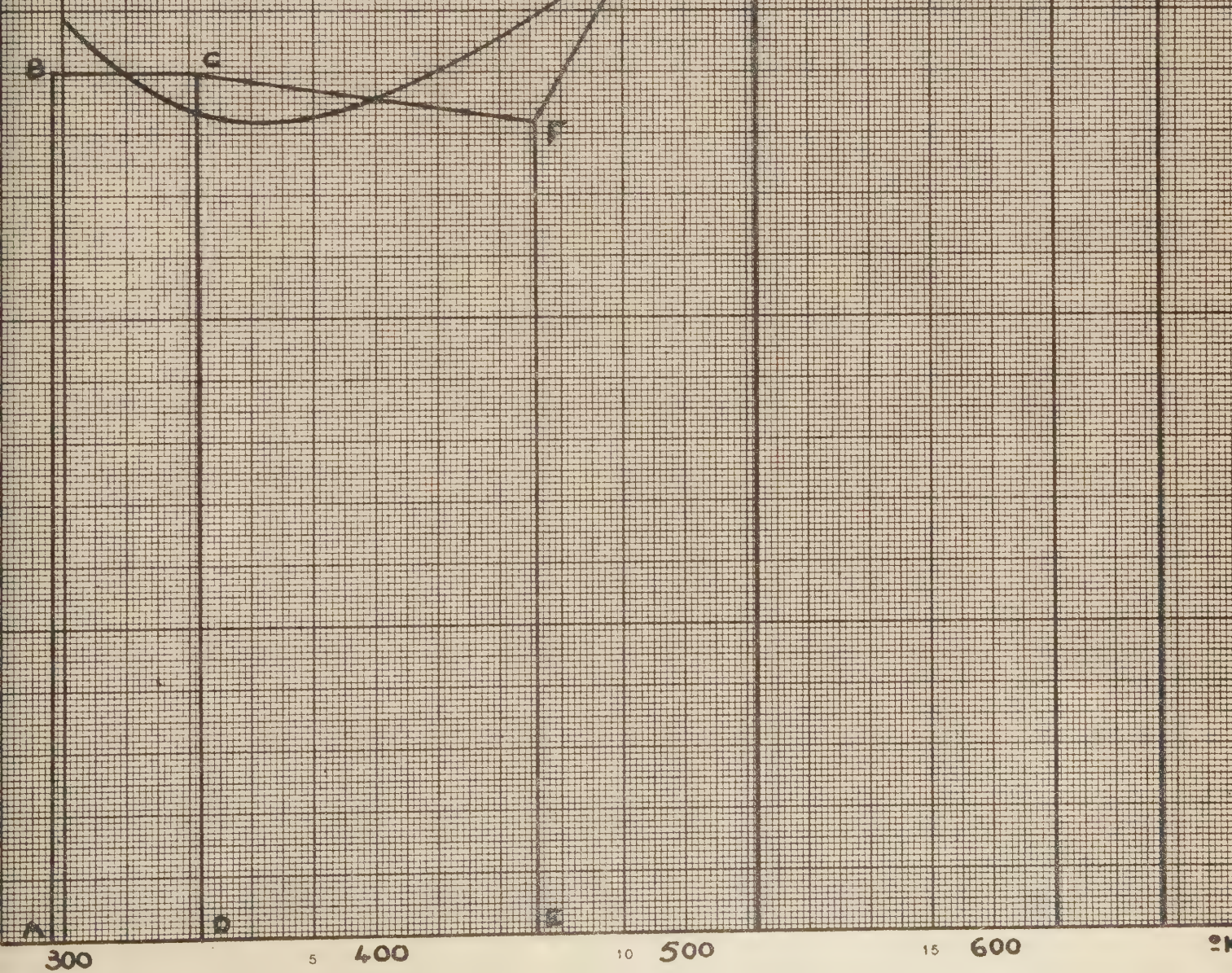

$$C_p dT \text{ sera représenté par le rectangle ABCD}$$

d'abscisses 298 et 343 et d'ordonnées
0 et 27,88

C_p

Fig 3
Interpretation
graphique

$$C_{P(NaIO_3)} = f(T)$$



Or :

$$\int_{298}^{452} Cp dT = \int_{298}^{343} Cp dT + \int_{343}^{452} Cp dT$$

Nous admettons, en outre, qu'entre les intervalles de température C_p varie linéairement si bien que :

$\int_{343}^{452} Cp dT$ sera représenté par le trapèze rectangle, CDEF - et ainsi de suite.

Pour déterminer les coefficients a , b et c d'une équation de la forme

$$C_p = a + bT + cT^{-2}$$

nous considérons les milieux des segments obtenus, ce qui donne :

$$42 = a + 589 b + \frac{c}{(589)^2}$$

$$32,4 = a + 487 b + \frac{c}{(487)^2}$$

$$27,1 = a + 398 b + \frac{c}{(398)^2}$$

$$28 = a + 320 b + \frac{c}{(320)^2}$$

On trouve :

$$C_p = -48,9 + 138,10^{-3} T + 33,5 \cdot 10^5 T^{-2}$$

Vérification :

- Connaissant alors C_p en fonction de T nous pouvons calculer $\int_t^T Cp dT$ et nous trouvons un écart maximum avec les valeurs expérimentales inférieur à 2 %.

II - DETERMINATION de la CHALEUR de FUSION de NaI -

Nous avons utilisé un calorimètre identique à celui qui nous a servi à mesurer les chaleurs spécifiques de NaIO_3 .

- PRINCIPE de la METHODE DYNAMIQUE

Dans une des cellules du calorimètre nous plaçons une quantité connue d'iodure de sodium, et dans l'autre de l'alumine parce qu'inerte chimiquement et ne présentant pas de changements de structure aux environs de la température de fusion de NaI. Nous choisissons la masse d'alumine telle que sa valeur en eau soit voisine de celle correspondant à la quantité de NaI à 650°C .

Nous élevons alors la température du calorimètre lentement et linéairement ($\sim 20^\circ/\text{heure}$).

L'aire de la courbe obtenue à la température de fusion est proportionnelle à l'énergie absorbée par la fusion du NaI contenu dans la cellule du calorimètre.

MODE OPERATOIRE :

Nous étalonnons le calorimètre maintenu à une température voisine de 650°C à l'aide d'une résistance placée dans une des cellules du calorimètre.

La résistance, soumise à une tension et une intensité donnée pendant un temps connu, fournit une certaine énergie que nous pouvons calculer. Nous pouvons tracer la courbe représentant l'aire de la courbe enregistrée en fonction de l'énergie calculée.

Pour éviter l'oxydation et l'hydratation de NaI à l'air nous l'avons placé dans un tube en quartz scellé sous atmosphère d'azote.

(Voir TABLEAU page suivante)

RESULTATS -

L'étalonnage du calorimètre a donné les résultats suivants :

Energie cal.	19,36	26,90	53,68	120,78
Aire _{mm} ²	2.110	2.880	5.800	13.050

Nous constatons donc que l'aire est directement proportionnelle à l'énergie.

Nous avons obtenu comme moyenne des aires^{dues} à la fusion ou à la cristallisation à 653°C de 2,5645 g de NaI, 12.400 mm² ce qui correspond à :

$$L_{\text{NaI}} = 6,7 \pm 0,2 \text{ Kcal/mole}$$

ce qui entraîne une entropie de fusion de : 7,24 u.e.

III - MESURE de la CHALEUR de FUSION de NaIO₃

Nous avons opéré comme pour NaI, c'est-à-dire en ampoule de quartz scellée mais sous oxygène. Il ne nous a cependant pas été possible de mesurer la chaleur de cristallisation car dès après la fusion l'iodate se décompose.

Nous avons trouvé comme valeur moyenne des aires dues à la chaleur de fusion à 422°C de 1,5865 g de NaIO₃, 7.325 mm² ce qui correspond à :

$$L_{\text{NaIO}_3} = 8,4 \pm 0,2 \text{ Kcal/mole}$$

ce qui entraîne une entropie de fusion de : 12,09 u.e.

IV - CALCUL de la CHALEUR de FUSION de NaIO₃

Nous utilisons la méthode proposée par J. BOUSQUET et M. DODE⁽⁷⁾ à partir du diagramme de fusion du système NaIO₃-NaI et de la chaleur de fusion de NaI.

Soit L_2 = chaleur de fusion de NaIO_3

" θ_2 = la température de fusion de NaIO_3

On a :

$$L_2 = \frac{R\theta}{T' - T} \left[T' \log (1 - \beta) - T \log (1 - \alpha) - T \int_{N_1 = \alpha}^{N_2 = \beta} \frac{N_1}{1 - N_1} d \log \gamma_1 \right]$$

Nous prenons : (fig. 4)

$$t = 287^\circ\text{C} \quad T = 560^\circ\text{K} \quad 1 - \alpha = 0,56 \quad \alpha = 0,440$$

$$t' = 357^\circ\text{C} \quad T' = 630^\circ\text{K} \quad 1 - \beta = 0,67 \quad \beta = 0,330$$

Soit :

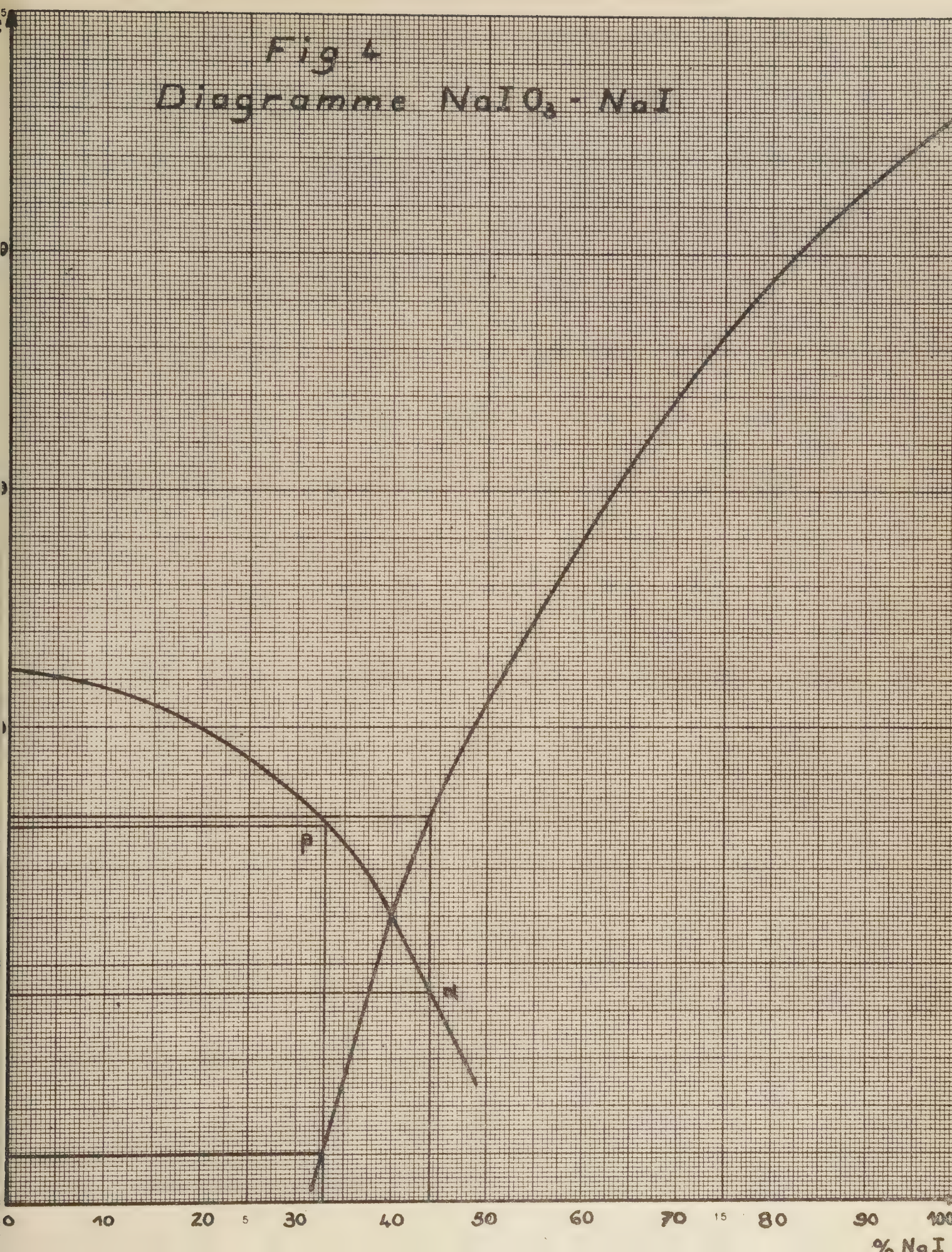
$$L_2 = \frac{4,57 \times 695}{70} \left[630 \log 0,67 - 560 \log 0,56 - 560 \int_{N_1 = 0,44}^{N_2 = 0,33} \frac{N_1}{1 - N_1} d \log \gamma_1 \right]$$

$$L_2 = 45,37 \left[- 630 \times 0,174 + 0,252 \times 560 - 560 \int_{N_1 = 0,44}^{N_2 = 0,33} \frac{N_1}{1 - N_1} d \log \gamma_1 \right]$$

$$L_2 = 45,37 \left[- 109,62 + 141,12 - 560 \int_{N_1 = 0,44}^{N_2 = 0,33} \frac{N_1}{1 - N_1} d \log \gamma_1 \right]$$

$$L_2 = 1.429 + 25.407 \int_{N_2 = 0,33}^{N_1 = 0,44} \frac{N_1}{1 - N_1} d \log \gamma_1$$

Fig 4
Diagramme $\text{NaIO}_3 - \text{NaI}$



Evaluation de l'intégrale :

- a) la chaleur de fusion de NaI étant de 6.700 calories et sa température absolue de fusion étant de 926°K, l'activité de NaI le long de la courbe de fusion est donnée par la relation :

$$\log a_1 = \frac{6.700}{4,57} \left[\frac{1}{T} - \frac{1}{926} \right]$$

$$\log a_1 = 1,5833 - \frac{1466}{T}$$

- b) Calcul des coefficients d'activité de NaI de $T = 634^\circ\text{K}$ à $T = 493^\circ\text{K}$ (températures correspondant aux concentrations $\alpha = 0,44$ et $\beta = 0,33$)

T	1,5833	1466/T	$\log a_1$	a_1	N_1	$\gamma_1(t)$
634	1,5833	2,3123	-0,7290 1,2710	0,1867	0,44	0,424
593	1,5833	2,4722	-0,8889 1,1111	0,1290	0,40	0,3225
493	1,5833	2,9736	-1,3903 2,6097	0,0407	0,33	0,123

- c) Calcul des coefficients d'activité de NaI à $T = 493^\circ\text{K}$

T	$\log \gamma_1(t)$	T/493	$\log \gamma_1(493)$
634	1,627 -0,373	1,2860	-0,4797
593	1,509 -0,491	1,2028	-0,5906
493	1,091 -0,909	1	-0,909

- d) Intégration graphique : (fig. 5)

Il s'agit de porter $\frac{N_1}{N_2}$ en fonction de $\log \gamma_1$ et d'évaluer l'aire de la courbe. Les coordonnées des points de la courbe figurent dans le tableau suivant.

N_1	N_1/N_2	$\log \chi_1(493)$
0,44	0,7857	- 0,4797
0,40	0,6667	-0,5906
0,33	0,4925	-0,909

La valeur de l'intégrale ainsi mesurée est égale à + 0,2650

D'où

$$L_2 = 1.429 + 6.733 = 8,162 \text{ calories}$$

soit environ 8,2 Kcal/mole

Il y a donc bien concordance avec la valeur mesurée, ce qui prouve que l'énergie mesurée à l'aide du calorimètre était bien la chaleur de fusion de NaIO_3 et non la somme algébrique de la chaleur de fusion et de la chaleur due à un début de décomposition.

Nous prendrons donc pour valeur de la chaleur de fusion de NaIO_3 la valeur mesurée calorimétriquement soit :

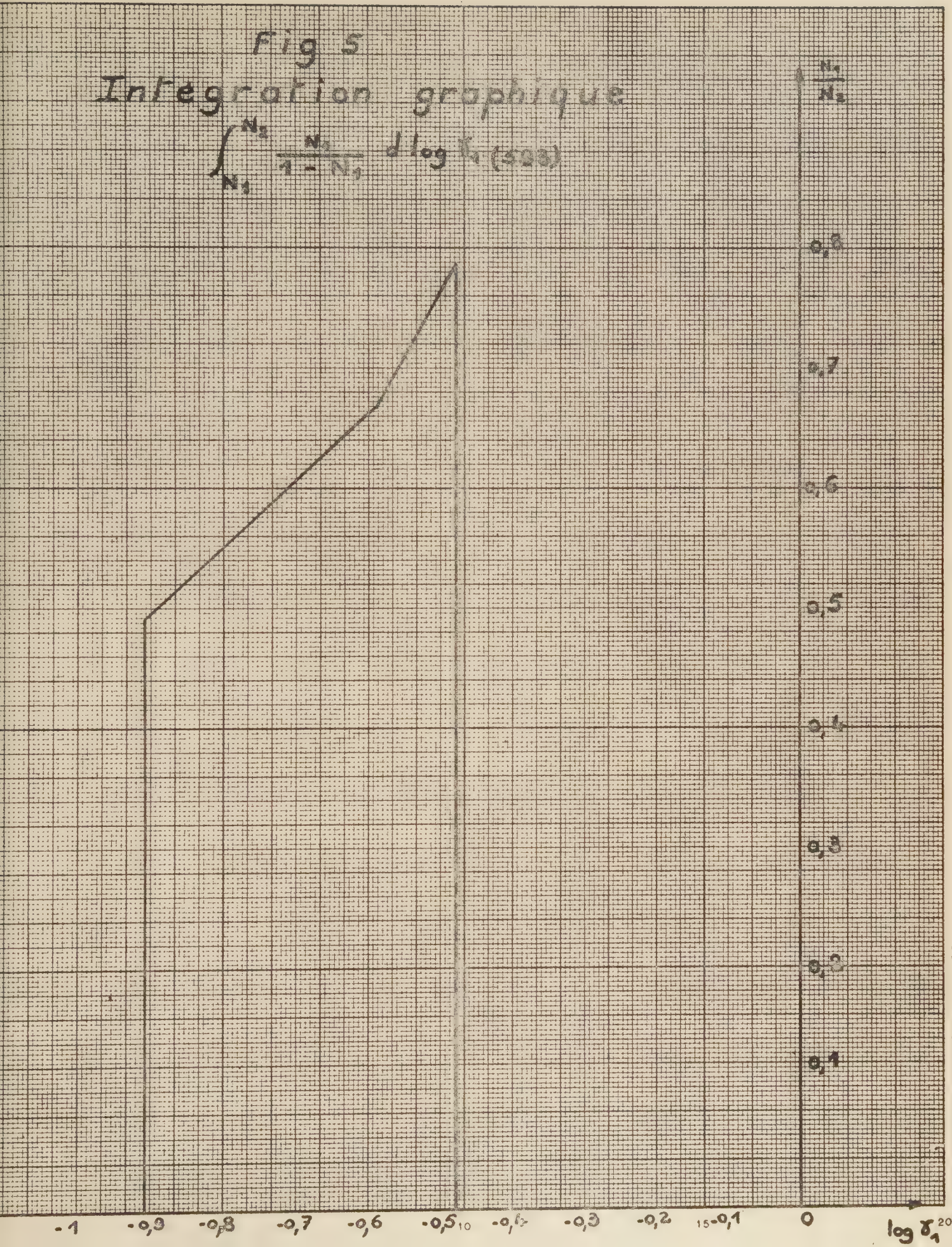
$$L_{\text{NaIO}_3} = 8,4 \pm 0,2 \text{ Kcal/mole}$$

=====

Fig 5

Integration graphique

$$\int_{N_1}^{N_2} \frac{N_2}{1 - N_1} d \log \delta_1 (523)$$



CHAPITRE II

BIBLIOGRAPHIE

- 1 - C.A. N°14 13033e (Juillet 61)
- 2 - J.F. FISCHER .- Z. Anorg. Chem. 219 p.1 (1934)
- 3 - U.A. KIREEV .- J. An. Chem. U.S.S.R. 16 1199-1201 (1946)
- 4 - U.A. KIREEV .- Acta Physico Chimie U.R.S.S. 20 905-922 (1945)
- 5 - V. REGNAULT .- Poggerdorfs Ann. 53 60 (1841)
- 6 - J.L. PETIT .- L. SICARD .- L. EYRAUD : C.R. 252 1740-2 (1961)
M. RICHARD : Thèse LYON 1963
- 7 - J. BOUSQUET .- M. DODÉ : C.R. 238 890 (1954)

=====

"="="="="="="="

"="="="="="="

"="="="

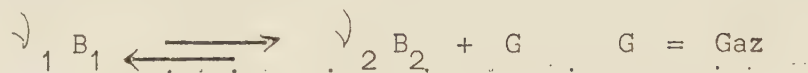
CHAPITRE III

ETUDE THEORIQUE des EQUILIBRES de DISSOCIATION MONOVARIENTS

APPLICATION à la DISSOCIATION THERMIQUE de l'IODATE de SODIUM

I - INTRODUCTION .-

Considérons les réactions du type :



1) - Lorsque les phases condensées sont des corps purs (solides, non miscibles) le système réagit suivant l'équation :



et sa variance est égale à 1 ; la pression est uniquement fonction de la température ($p = K$).

2) - Dès que la phase condensée est constituée par un liquide mixte (ou de cristaux mixtes dans le cas de miscibilité à l'état solide) la variance du système devient égale à 2 et la pression est à la fois fonction de la température et de la composition de la phase condensée.

Dans le cas particulier où le diagramme de fusion B_1, B_2 est un diagramme simple à eutectique (fig. 6) le système est monovariant pour les températures inférieures à la température eutectique (deux phases condensées : B_1 solide et B_2 solide) et lorsqu'il est représenté par des points situés entre le liquidus et le solidus (deux phases condensées : B_1 solide ou B_2 solide, et liquide mixte). Il est bivariant lorsqu'il est représenté par un point situé au-dessus du liquidus (une phase coordonnée : liquide mixte).

II - PRESSIONS d'EQUILIBRE aux TEMPERATURES INFERIEURES à la TEMPERATURE EUTECTIQUE

Considérons une réaction du type :



où Q est < 0 , les solides B_1 et B_2 n'étant pas miscibles.

La pression est liée à la constante d'équilibre, et dans le cas de l'équation (α)

$$K = p \quad (3 - 1)$$

Cette constante d'équilibre se détermine par la formule de BERTHELOT et DE DONDER

$$A_1 = RT \log K = Q + T \left(\frac{\partial S}{\partial \xi} \right)_{p, T} \quad (3 - 2)$$

$\left(\frac{\partial S}{\partial \xi} \right)_{p, T}$ étant la variation d'entropie.

- Evaluons ces grandeurs : nous savons que :

$$Q = Q_0 - \int_{298}^T \sum \nu_i C_i dT \quad (3 - 3)$$

Q_0 étant la chaleur de réaction standard et C_i la chaleur spécifique molaire du constituant B_i , les coefficients stoechiométriques ν_i étant affectés du signe plus ou du signe moins selon que le constituant B_i figure dans le deuxième ou dans le premier membre de l'équation (α)

- Nous savons également que :

$$\frac{\partial S}{\partial \xi} = \Delta S_0 + \int_{298}^T \sum \frac{\nu_i C_i}{T} dt \quad (3 - 4)$$

ΔS_0 étant la variation d'entropie standard de l'équation (α)

D'où

$$RT \log K = Q_0 - \int_{298}^T \sum \nu_i C_i dT + \Delta S_0 T + T \int_{298}^T \sum \frac{\nu_i C_i}{T} dT \quad (3 - 5)$$

Ce qui permet de tirer p :

$$\log p = \frac{Q_0}{RT} + \frac{\Delta S_0}{RT} - \frac{1}{RT} \int_{298}^T \sum \nu_i C_i dT + \frac{1}{R} \int_{298}^T \sum \frac{\nu_i C_i}{T} dT \quad (3 - 6)$$

Connaissant donc les chaleurs de formation et les entropies standards des constituants du système ainsi que les chaleurs spécifiques molaires, il est possible de calculer la pression d'équilibre du système à toute température inférieure à la température eutectique, c'est-à-dire pour une réaction du type (α).

Remarquons que s'il se dégage ν molécules de gaz G, l'équation (3 - 6) sera valable, son premier membre s'écrivant alors $\nu \log p$.

APPLICATION au SYSTEME :



On a :

	Q_0 Kcal/mole	S_0 cal/mole/degré	C_p cal/mole/degré
NaIO ₃	117,2 (1)	32,3 (3)	$-48,9 + 138 \cdot 10^{-3} T + 3,35 \cdot 10^6 T^{-1}$
NaI	69,2 (2)	21,4 (4)	$12,5 + 1,62 \cdot 10^{-3} T$ (6)
O ₂	0	49,02 (5)	$7,16 + 1 \cdot 10^{-3} T - 0,4 \cdot 10^5 T^{-2}$ (7)

D'où

$$Q_0 = 62.900 - 117.200 = - 48 \text{ Kcal.}$$

Evaluons $\sum \nu_i C_i$

$$\sum \nu_i C_i = 72,1 - 134,9 \cdot 10^{-3} T - 34,1 \cdot 10^5 T^{-2}$$

D'où d'après l'équation (3 - 3)

$$Q = -48.000 - 72,1 (T - 298) + 67,45 \cdot 10^{-3} (T^2 - 298^2) - 34,1 \cdot 10^5 (T^{-1} - 298^{-1})$$

$$Q = -21.061,1 - 72,1 T + 67,45 \cdot 10^{-3} T^2 - \frac{34,1 \cdot 10^5}{T} \quad (3 - 8)$$

$$\text{Evaluons } \Delta S_0 = 21,4 + 73,53 - 32,3 = 62,63$$

$$\text{et } \left(\frac{\partial S}{\partial \xi} \right)_{p, T} = 62,63 + 72,1 \int_{298}^T \frac{dT}{T} - 134,9 \cdot 10^{-3} \int_{298}^T dT - 34,1 \cdot 10^5 \int_{298}^T T^{-3} dT$$

$$= 62,63 + 72,1 \times 2,3 (\log T - \log 298) - 134,9 \cdot 10^{-3} (T - 298) + 17,05 \cdot 10^5 (T^{-2} - 298^{-2})$$

$$\left(\frac{\partial S}{\partial \xi} \right)_{p, T} = -326,63 + 165,83 \log T - 134,9 \cdot 10^{-3} T + \frac{17,05}{T^2} \times 10^5 \quad (3 - 9)$$

On tire de la relation (3 - 2)

$$RT \log K = RT \log (p_{O_2})^{3/2} = -21.061,1 - 72,1 T + 67,45 \cdot 10^{-3} T^2 - \frac{34,1 \cdot 10^5}{T} + 165,83 T \log T - 326,63 T - 134,9 \cdot 10^{-3} T^2 + \frac{17,05 \cdot 10^5}{T}$$

Soit :

$$RT \log K = RT \log (p_{O_2})^{3/2} = -21.061,1 - 398,73 T - 67,45 \cdot 10^{-3} T^2 - \frac{17,05 \cdot 10^5}{T} + 165,83 T \log T$$

$$\log p_{O_2} = -\frac{3.072,4}{T} - 58,17 - 9,84 \cdot 10^{-3} T - \frac{2,49 \cdot 10^5}{T^2} + 24,19 \log T \quad (3 - 10)$$

Le tableau N°1 donne les valeurs des pressions d'équilibre calculées à partir de la formule (3-10) pour un certain nombre de températures, inférieures à la température eutectique du système ($t = 320^{\circ}\text{C}$, $T = 593^{\circ}\text{K}$)

TABLEAU N°1

T°C	127	177	227	277	320
T°K	400	450	500	550	593
p. cal. en atm.	$3,93 \cdot 10^{-8}$	$3,2 \cdot 10^{-6}$	$1,14 \cdot 10^{-5}$	$1,92 \cdot 10^{-4}$	$1,5 \cdot 10^{-3}$
p. cal. en mmHg	$3 \cdot 10^{-5}$	$2,4 \cdot 10^{-3}$	$8,7 \cdot 10^{-3}$	$1,5 \cdot 10^{-1}$	1,2

Donc l'iodate de sodium est stable jusque 320°C (température eutectique) si la pression d'oxygène est supérieure ou égale à 1,2 mm de mercure.

Le pression d'équilibre de ce système croît donc constamment avec la température.

Cette pression d'équilibre étant très faible, il est très difficile de vérifier expérimentalement ces résultats.

III - PRESSIONS D'EQUILIBRE lorsque la température est supérieure à la température eutectique du système.

Lorsque le système est représenté par un point compris entre le solide et le liquidus, il est monovariant car il est constitué par deux phases condensées (B_1 solide ou B_2 solide et liquide mixte) lorsqu'il est représenté par un point situé au-dessus du liquidus (une phase condensée : liquide mixte), il est bivariant.

Dans ce dernier cas il est représenté par l'équation :



et la pression d'équilibre est donnée par la relation :

$$p = K \frac{a_1^{\nu_1}}{a_2^{\nu_2}}$$

K = Constante d'équilibre

a_1 = Activité de B_1 dans le liquide mixte

a_2 = " " B_2 " " " "

ou

$$\log p = \log K + \nu_1 \log a_1 - \nu_2 \log a_2 \quad (3 - 11)$$

Or

$$d \frac{\log K}{dT} = - \frac{Q_2}{RT^2}$$

si Q_2 est la chaleur de la réaction (β)

On la suppose constante pour l'intervalle de température étudiée.

Par intégration,

$$\log K = \frac{Q_2}{RT} + \frac{1}{R} \left(\frac{\partial S}{\partial \xi} \right) (\beta) \quad (3 - 12)$$

$\left(\frac{\partial S}{\partial \xi} \right) (\beta)$ étant la variation d'entropie lors de la réaction (β).

On peut donc s'attendre à ce que la pression d'équilibre subisse des variations considérables et assez compliquées entre la température d'eutexie du système et le liquidus, intervalle de température où s'effectue le passage du système : B_1 solide, B_2 solide, gaz au système B_1 liquide, B_2 liquide, gaz.

IV - VARIATIONS en FONCTION de la TEMPERATURE, des PRESSIONS D'EQUILIBRE : (8)

p_1 et p_2 des deux systèmes :

- B_1 sol, liquide mixte (B_1, B_2), G (p_1)

- B_2 sol, liquide mixte (B_1, B_2), G (p_2)

Les lois de variation en fonction de la température des pressions d'équilibre p_1 et p_2 peuvent être déduites de la relation (3 - 11).

- Considérons en effet un mélange M dont le point figuratif est situé dans la zone C E K (figure.6). La pression d'équilibre d'un tel système, sera la même que celle du système correspondant au point N situé sur le liquidus à la même température T puisqu'elle ne dépend que de la température. Donc pour déterminer les pressions d'équilibre de tous les mélanges dont les points figuratifs sont situés dans la zone C E K, il suffira de déterminer les pressions d'équilibre des mélanges dont les points figuratifs sont sur la branche E C du liquidus. Il en est de même pour la zone E D H.

1) Etude du système B_1 solide - liquide mixte - G :

Le long de la courbe de dépôt du corps B_1 , la pression d'équilibre p_1 , satisfaisant à l'équation (3 - 11), on obtient :

$$\log p_1 = \log K + \gamma_1 \log a_1 - \gamma_2 \log a_2 \quad (3 - 13)$$

L'état standard choisi pour déterminer les activités étant le corps B_1 liquide pur et les chaleurs spécifiques étant négligées, le logarithme de a_1 est connu dès que le sont la chaleur et la température absolue de fusion de B_1 , puisque :

$$\log a_2 = - \frac{L_1}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{\Theta_1} \right) \quad (3 - 14)$$

Or la relation (3 - 13) se transforme en faisant intervenir les chaleurs de fusion L_1 et L_2 et les entropies de fusion $\frac{L_1}{\Theta_1}$ et $\frac{L_2}{\Theta_2}$ de B_1 et B_2 , ce qui conduit à :

$$Q_2 = Q_1 + \gamma_1 L_1 - \gamma_2 L_2$$

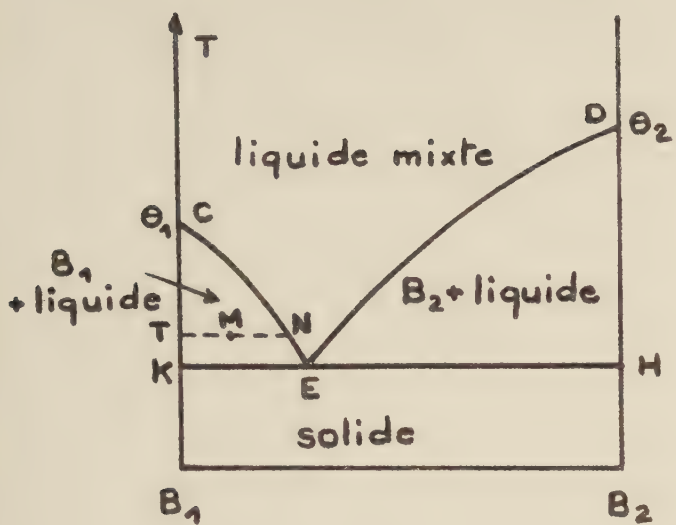


Figure 6

Figure 7

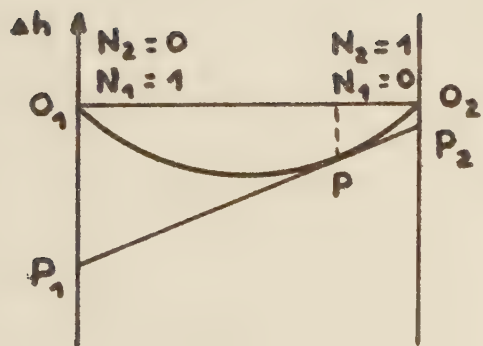
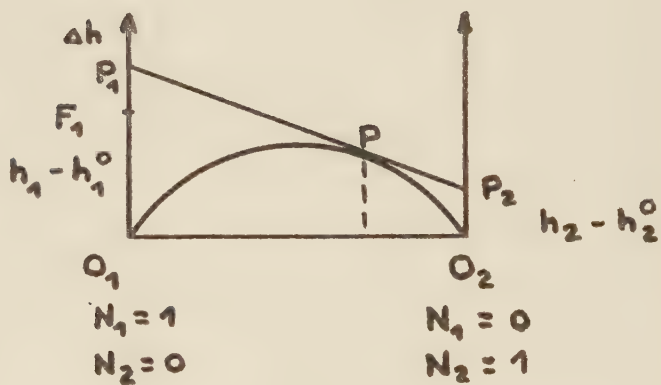


Figure 8

$$\left(\frac{\partial S}{\partial \xi} \right)_{T, p}^{(B)} = \left(\frac{\partial S}{\partial \xi} \right)_{T, p}^{(\alpha)} + \frac{\nu_2 L_2}{\Theta_2} - \frac{\nu_1 L_1}{\Theta_1}$$

Elle s'écrit :

$$\log K = \frac{Q_1 + \nu_1 L_1 - \nu_2 L_2}{RT} + \frac{1}{R} \left(\frac{\partial S}{\partial \xi} \right)_{P, T}^{(\alpha)} + \frac{\nu_2 L_2}{R \Theta_2} - \frac{\nu_1 L_1}{R \Theta_1} \quad (3-15)$$

où Q_1 est la chaleur de la réaction (α) et $\left(\frac{\partial S}{\partial \xi} \right)_{T, p}^{(\alpha)}$, la variation d'entropie lors de la réaction (α) .

Comme nous connaissons en général les chaleurs spécifiques des solides et des gaz, nous pourrions calculer :

$$Q_1 \text{ et } \left(\frac{\partial S}{\partial \xi} \right)_{T, p}^{(\alpha)}$$

à la température eutectique du système. En tenant compte des relations (3-14) et (3-15), la réaction (3-13) s'écrit alors :

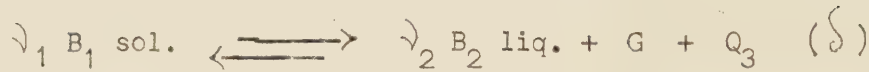
$$\log p_1 = \frac{Q_1 + \nu_1 L_1 - \nu_2 L_2}{RT} + \frac{1}{R} \left(\frac{\partial S}{\partial \xi} \right)_{T, p}^{(\alpha)} + \frac{\nu_2 L_2}{R \Theta_2} - \frac{\nu_1 L_1}{R \Theta_1} - \frac{\nu_1 L_1}{RT} + \frac{\nu_1 L_1}{R \Theta_1} - \nu_2 \log a_2$$

soit :

$$\log p_1 = \frac{Q_1 - \nu_2 L_2}{RT} + \frac{1}{R} \left[\left(\frac{\partial S}{\partial \xi} \right)_{T, p}^{(\alpha)} + \left(\frac{\nu_2 L_2}{\Theta_2} \right) \right] - \nu_2 \log a_2 \quad (3-16)$$

Or

$Q_1 - \nu_2 L_2$ est la chaleur Q_3 de la réaction (S)



tandis que $\left(\frac{\partial S}{\partial \xi} \right)_{T,p} + \frac{\nu_2 L_2}{\theta_2}$ est la variation d'entropie $\left(\frac{\partial S}{\partial \xi} \right)_{T,p}$ (S) de cette même réaction.

Donc.

$$\log p_1 = + \frac{Q_3}{RT} + \frac{1}{R} \left(\frac{\partial S}{\partial \xi} \right)_{T,p} - \nu_2 \log a_2 \quad (A)$$

$\log a_2$ peut se déterminer à partir de $\log a_1$ par intégration de la relation de GIBBS-DUHEM, la constante d'intégration étant fixée par la valeur de $\log a_2$ et par suite de $\log \chi_2$ à la concentration eutectique, valeur fournie par la relation.

$$\log a_2 = \log \chi_2 + \log N_2 = - \frac{L_2}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{\theta_2} \right) \quad (3-17)$$

où L_2 et θ_2 sont la chaleur et la température absolue de fusion de B_2 , l'état standard choisi étant le corps B_2 liquide pur et les chaleurs spécifiques étant négligées.

2) Etude du système B_2 solide, liquide mixte, G .-

Les calculs sont, pour cette branche du liquidus, tout à fait parallèles aux précédents. On obtient donc, pour la pression d'équilibre p_2 le long de la courbe de dépôt du corps B_2 :

$$\log p_2 = \log K + \nu_1 \log a_1 - \nu_2 \log a_2 \quad (3-18)$$

$\log a_2$ est fourni par la relation (3 - 17)

D'autre part la relation :

$$\log K = \frac{Q_2}{RT} + \frac{1}{T} \left(\frac{\partial S}{\partial \xi} \right)_{T, p} (\beta)$$

s'écrit en faisant intervenir les chaleurs de fusion L_1 et L_2 et les entropies de fusion :

$$\frac{L_1}{\Theta_1} \quad \text{et} \quad \frac{L_2}{\Theta_2}$$

de B_1 et B_2 suivant la relation (3 - 15) indiquée précédemment.

La relation (3 - 18) s'écrit alors, en tenant compte de la relation (3 - 17).

$$\begin{aligned} \log p_2 = & + \frac{Q_1}{RT} - \frac{\gamma_2 L_2}{RT} + \frac{\gamma_1 L_1}{RT} + \frac{1}{R} \left(\frac{\partial S}{\partial \xi} \right)_{T, p} (\alpha) + \frac{\gamma_2 L_2}{R \Theta_2} \\ & - \frac{\gamma_1 L_1}{R \Theta_1} + \gamma_1 \log a_1 + \frac{\gamma_2 L_2}{RT} - \frac{\gamma_2 L_2}{R \Theta_2} \end{aligned}$$

Soit :

$$\log p_2 = + \frac{Q_1 + \gamma_1 L_1}{RT} + \frac{1}{R} \left[\left(\frac{\partial S}{\partial \xi} \right)_{T, p} (\alpha) - \frac{\gamma_1 L_1}{\Theta_1} \right] + \gamma_1 \log a_1 \quad (3-19)$$

Or $+ Q_1 + \gamma_1 L_1$ est la chaleur + Q_4 de la réaction (ξ)



tandis que $\left(\frac{\partial S}{\partial \xi} \right)_{T, p} (\alpha) - \frac{\gamma_1 L_1}{\Theta_1}$ est la variation d'entropie $\left(\frac{\partial S}{\partial \xi} \right)_{T, p} (\xi)$

de cette même réaction (ξ) .

Donc :

$$\log p_2 = + \frac{Q_4}{RT} + \frac{1}{R} \left(- \frac{\partial S}{\partial \xi} \right)_{T, p} + \nu_1 \log a_1 \quad (E)$$

Comme pour l'autre branche du liquidus, $\log a_1$ se détermine à partir de $\log a_2$ par intégration de la relation de GIBBS-DUHEM, la constante d'intégration étant fixée par la valeur de $\log a_1$ (et par suite de $\log \gamma_1$) à la concentration eutectique, valeur fournie par la relation (3 - 14).

Les équations (A) et (B) sont les relations cherchées. Nous remarquons que, s'il se forme ν moles de gaz G, il suffira de remplacer dans les équations, $\log p_1$ et $\log p_2$ par $\nu \log p_1$ et $\nu \log p_2$.

Nous allons maintenant examiner ce que l'on peut en déduire quant à l'évolution des pressions d'équilibre p_1 et p_2 en fonction de la température.

Pour cette étude, nous faisons l'hypothèse que les systèmes étudiés sont réguliers au sens de HILDEBRAND⁽⁹⁾.

CAS des SYSTEMES à DEVIATION POSITIVE de la LOI de RAOULT.

Nous considérons d'abord les systèmes à déviation positive de la loi de RAOULT, systèmes formés avec absorption de chaleur. Si h_1^0 désigne l'enthalpie du corps B_1 pur, h_1 son enthalpie dans le mélange, cette propriété se traduit par la relation $h_1 - h_1^0 > 0$.

Nous examinerons ensuite le cas des systèmes à déviation négative.

a) Cas du système B₁ sol, liquide mixte, G.

Nous allons différencier l'équation (3 - 16) par rapport à la température, en supposant :

$$Q_1 \text{ et } \left(\frac{\partial S}{\partial \xi} \right)_{T, p} (\alpha) \text{ "constants"}$$

$$\frac{d \log p_1}{dT} = \frac{-Q_1}{RT^2} + \frac{\gamma_2 L_2}{RT^2} - \gamma_2 \frac{d \log a_2}{dT} \quad (3 - 20)$$

Or

$$\frac{d \log a_2}{dT} = \frac{h_2^\circ - h_2}{RT^2}$$

où $h_2^\circ - h_2$ représente la chaleur de mélange du corps B₁.

L'équation (3 - 20) s'écrit donc :

$$\frac{d \log p_1}{dT} = \frac{-Q_1 + \gamma_2 L_2}{RT^2} - \gamma_2 \frac{h_2^\circ - h_2}{RT^2}$$

$Q_1 + \gamma_2 L_2$ est toujours positif : le système considéré étant à déviation positive de la loi de RAOULT, $h_2 - h_2^\circ > 0$, c'est-à-dire $h_2^\circ - h_2 < 0$

Donc :

$$\frac{d \log p_1}{dT} > 0$$

En conséquence, la pression d'équilibre du système B₁ sol, liquide mixte, G, croît constamment lorsque la température s'élève et elle croît plus vite que si $\frac{d \log p_1}{dT}$ était réduit au seul terme en :

$$\frac{-Q_1 + \gamma_2 L_2}{RT^2}$$

Lorsque T tend vers θ_1 , $\log p_1$ tend vers une valeur infinie (par suite de la limite infinie de $\log a_2$).

Nous retrouvons le même problème qui s'est posé à M. DODE¹ (10) dans le cas des solutions idéales et qui peut être traité de la même façon. Comme pour la plupart des formules de thermodynamique chimique, l'équation (3-15) n'est en réalité valable que si aucune des masses des corps mis en présence n'est infiniment petite ; si l'on ne peut dire à priori à partir de quelle valeur les relations de ce genre cessent d'être valables, ce que l'on sait du comportement général des solutions permet d'assurer que ces formules sont utilisables au moins jusqu'à des concentrations de l'ordre de 1/1000.

Pratiquement, la valeur de la pression d'équilibre au voisinage du point de fusion de B_1 , dépendra de la grandeur de la constante d'équilibre de la réaction de dissociation, si celle-ci a une valeur notable, c'est-à-dire si le corps B_1 se dissocie nettement en-dessous du point d'eutexie, la tension de dissociation de ce corps à son point de fusion sera effectivement très élevée et pourra atteindre des milliers d'atmosphères. Si au contraire la constante d'équilibre est très faible, si faible même que, à l'état solide, aucune dissociation n'ait été mise en évidence, la tension de dissociation au point de fusion de B_1 ne saurait être très élevée en valeur absolue ; elle n'en sera pas moins extrêmement élevée par rapport à sa valeur en dessous du point d'eutexie et pourra devenir, de ce fait, appréciable.

C'est la raison pour laquelle un grand nombre de corps se décomposent au moment où ils fondent. Nous retrouvons ici l'influence tout à fait générale qu'ont les phénomènes de miscibilité sur la stabilité des composés dissociables.

b) Cas du système B_2 sol, liquide mixte, G.-

Différencions l'équation (3 - 19) par rapport à la température :

$$\frac{d \log p_2}{dT} = \frac{-Q_1 - \gamma_1 L_1}{RT^2} + \gamma_1 \frac{d \log a_1}{dT} \quad (3 - 21)$$

Or

$$\frac{d \log a_1}{dT} = \frac{h_1^o - h_1}{RT^2}$$

L'équation (3 - 21) s'écrit :

$$\frac{d \log p_2}{dT} = \frac{-Q_1 - \gamma_1 L_1}{RT^2} + \gamma_1 \frac{h_1^0 - h_1}{RT^2}$$

Le système considéré étant à déviation positive de la loi de RAOULT $h_1 - h_1^0 > 0$. Donc $h_1^0 - h_1 < 0$.

Donc $\frac{d \log p_2}{dT}$ peut être négatif. Or, lorsque le système est composé du corps B_2 pur, il est bien évident que la pression d'équilibre est nulle ; par conséquent, au voisinage de $N_2 = 1$, ($N_1 = 0$), $\frac{d \log p_2}{dT}$ est toujours négatif.

Ceci entraîne qu'à partir d'une certaine concentration l'inégalité :

$$-Q_1 - \gamma_1 L_1 + \gamma_1 h_1^0 - \gamma_1 h_1 < 0 \quad (3 - 22)$$

est vérifiée. Cette inégalité s'écrit encore :

$$\gamma_1 (h_1 - h_1^0) > -Q_1 - \gamma_1 L_1$$

Soit :

$$h_1 - h_1^0 > \frac{-Q_1}{\gamma_1} - L_1$$

Représentons sur un graphique (figure.7) la variation de la chaleur de mélange Δh en fonction du titre N_2 . Les valeurs de $h_1 - h_1^0$ et $h_2 - h_2^0$ pour une concentration N_2 sont représentées par les segments $O_1 P_1$ et $O_2 P_2$ obtenus en menant au point P correspondant la tangente à la courbe.

Si $O_1 F_1$ représente $\frac{-Q_1}{\gamma_1} - L_1$ l'inéquation précédente s'écrit $O_1 P_1 > O_1 F_1$.

Si $\frac{-Q_1}{\gamma_1} - L_1 < 0$, cette inégalité est toujours vérifiée.

Si $\frac{-Q_1}{\gamma_1} - L_1 > 0$, et n'est pas trop important, ($O_1 F_1$ pas trop grand),

cette inégalité peut être vérifiée pour des titres N_2 qui peuvent être supérieurs à la concentration eutectique.

Au contraire :

Si $\frac{-Q_1}{\gamma_1} - L_1$ est positif et important, l'inégalité $O_1 P_1 > O_1$

ne sera vérifiée que pour des valeurs de N_2 voisines de 1.

Dans le premier cas, la pression d'équilibre du système décroîtra constamment pour les températures supérieures à la température eutectique ; dans le second cas, elle commencera par croître, passera par un maximum, puis décroîtra.

Remarquons que l'inéquation (3 - 22) peut être modifiée. En effet :

$$-Q_1 - \gamma_1 L_1 = -Q_2 - \gamma_2 L_2$$

et

$$-Q_1 = \gamma_2 h_2^\circ - \gamma_1 h_1^\circ$$

Donc, nous pouvons écrire, en remplaçant $-Q_1$ par sa valeur :

$$-Q_1 = \gamma_1 L_1 + \gamma_2 h_2^\circ - \gamma_1 h_1^\circ - \gamma_2 L_2$$

dans l'inéquation (3 - 21)

$$\gamma_2 h_2^\circ - \gamma_2 L_2 - \gamma_1 h_1 < 0$$

soit :

$$\gamma_1 h_1 > \gamma_2 (h_2^\circ - L_2)$$

$h_2^\circ - L_2 = H_2^\circ$ est l'enthalpie standard du corps B_2 solide pur. Donc, à partir d'une certaine concentration N_2 qui peut être nulle :

$$h_1 > \frac{\gamma_2}{\gamma_1} H_2^\circ$$

CAS des SYSTEMES à DEVIATION NEGATIVE de la LOI de RAOULT .-

Considérons le système B_2 sol, liquide mixte, gaz G.

Nous avons vu que :

$$\frac{d \log p_2}{dT} = \frac{-Q_1 - \gamma_1 L_1}{RT^2} + \gamma_1 \frac{h_1^o - h_1}{RT^2}$$

et également que, pour les valeurs de N_2 voisines de 1, $\frac{d \log p_2}{dT}$ devrait être négatif. Ceci entraîne l'inégalité (3-22).

$$-Q_1 - \gamma_1 L_1 + \gamma_1 h_1^o - \gamma_1 h_1 < 0$$

soit

$$\gamma_1 (h_1 - h_1^o) > -Q_1 - \gamma_1 L_1$$

Or $h_1 - h_1^o$ est négatif. Deux cas peuvent se présenter :

a) $-Q_1 - \gamma_1 L_1$ est positif. L'inégalité (3-22) est impossible.

Donc $\frac{d \log p_2}{dT}$ ne peut être négatif.

b) $-Q_1 - \gamma_1 L_1$ est négatif. Les chaleurs de fusion sont en général assez faibles par rapport aux chaleurs de réaction et le coefficient γ_1 n'est en général pas très élevé. Nous pouvons donc penser que la valeur absolue de $-Q_1 - \gamma_1 L_1$ sera faible. Or, sur le graphique de la figure 8, nous voyons que $h_1 - h_1^o$ est d'autant plus grand en valeur absolue que N_2 est plus près de 1. Donc l'inégalité (3-22) sera pratiquement impossible et par suite $\frac{d \log p_2}{dT}$ ne pourra être négatif.

Nous pouvons donc conclure qu'à l'exception de quelques cas qui nous paraissent trop particuliers pour être probables, le système B_1, B_2 ne peut être à déviation^{négative} de la loi de RAOULT, du moins pour les concentrations voisines de $N_2 = 1$. Or, G. BARTHEL⁽¹¹⁾ a montré que si un système binaire B_1, B_2 est à déviation positive pour des titres N_2 voisines de 1, il est également à déviation positive pour les titres N_1 voisins de 1. Donc les systèmes B_1, B_2 que nous étudions sont à déviation positive pour les titres N_1 voisins de 1 et N_2 voisins de 1.

CONCLUSION

Nous voyons donc que la théorie permet de préciser la façon dont s'effectue le passage du système monovariant (B_1 sol, B_2 sol, G) pour lequel la pression d'équilibre croît constamment avec la température, quelle que soit sa composition, au système bivariant (B_1 liq, B_2 liq, G) pour lequel au contraire, la pression d'équilibre, à température constante, varie dans de larges limites lorsque la composition passe du corps B_1 pur au corps B_2 pur.

Ce passage s'effectue progressivement par l'intermédiaire de deux systèmes monovariants pour lesquels les lois de variation de la pression d'équilibre sont très différentes des lois habituelles : pour l'un d'eux la pression d'équilibre croît rapidement, pour l'autre, elle diminue lorsque la température s'élève, ou bien croît, puis diminue.

- APPLICATIONS -

CALCUL des PRESSIONS d'EQUILIBRE du SYSTEMENaIO₃ - NaI-O₂ au dessus du point d'eutexieI - ETUDE du SYSTEME NaIO₃ solide, liquide mixte, O₂

Le système réagit suivant l'équation



La pression d'équilibre est fournie par la relation (3-6) ou la relation (A)

$$3/2 \log p_1 = \frac{Q_1 - \gamma_2 L_2}{RT} + \frac{1}{R} \left[\left(\frac{\partial S}{\partial \xi} \right)_{p,T} (\alpha) + \frac{\gamma_2 L_2}{\theta_2} \right] - \gamma_2 \log a_2$$

Les valeurs de Q_1 et de $\left(\frac{\partial S}{\partial \xi} \right)_{p,T} (\alpha)$ sont fournies par les relation (3-8) et

(3-9) relatives à la réaction de dissociation à l'état solide, appliquées à la température eutectique soit 593°K.

Nous trouvons :

$$Q_1 = -45.850 \text{ calories}$$

$$\left(\frac{\partial S}{\partial \xi} \right)_{p,T} (\alpha) = + 58,05 \text{ u.e.}$$

D'autre part au chapitre II nous avons déterminé $L_2 = 6.700$ calories. D'où

$$3/2 \log p_1 = \frac{-52.550}{RT} + \frac{1}{R} \times 65,3 - \log a_2 \quad (3-23)$$

$$3/2 \log p_1 = - \frac{11.499}{T} + 14,28884 - \log \gamma_2 - \log N_2 \quad (3-24)$$

où $\log \gamma_2$ est une fonction de T et de N_2 .

Détermination de γ_2 .

Nous allons calculer $\log \gamma_2$ à partir de $\log \gamma_1$, en utilisant la relation de GIBBS DUHEM, sur l'intervalle de concentration N_2 (eutectique), O.

a) Détermination des coefficients γ_1 le long du liquidus de NaIO_3

La chaleur de fusion de NaIO_3 étant de 8.400 calories (chapitre II) et sa température de fusion étant 695°K, l'activité de NaIO_3 le long de la courbe de fusion est donnée par la relation :

$$\log a_1 = - \frac{8400}{4,57} \left[\frac{1}{T} - \frac{1}{695} \right]$$

$$\log a_1 = + 2,6447 - \frac{1838}{T}$$

Les résultats des calculs sont indiqués dans le tableau suivant :

t	T	2,6447	$\frac{1838}{T}$	$\log a_1$	a_1	N_1	γ_1
323	593		3,0996	-0,4549 1,5451	0,35084	0,6	0,5847
357	630		2,9176	-0,2729 1,7271	0,53346	0,67	0,7962
377	650		2,8278	-0,1831 1,8169	0,65600	0,728	0,9010
397	670		2,7434	-0,0987 1,9013	0,79672	0,804	0,9909
417	690		2,6639	-0,0192 1,9808	0,95675	0,94	1,0178

Nous avons obtenu les valeurs de $\log \gamma_1$ le long de la courbe de dépôt de $\text{NaIO}_3 - \text{Or}$, la relation de GIBBS-DUHEM exige que les valeurs de $\log \gamma_1$ soient connues à une même température pour l'intervalle de concentration considéré. Nous allons donc calculer la valeur de ces coefficients d'activité à une seule température et nous avons choisi 593°K , température de l'eutectique pour simplifier au maximum les calculs. Nous supposons le système régulier, au sens de HILDEBRAND, c'est-à-dire que nous appliquons la relation $T \log \gamma = \text{Cte}$.

Les résultats des calculs figurent dans le tableau suivant :

T	$\log \gamma_1 (T)$		$\frac{T}{593}$	$\log \gamma_1 (593)$
593	1,76693	-0,23307	1	-0,23307
630	1,90102	-0,09898	1,0624	-0,10516
650	1,95472	-0,04528	1,0961	-0,04963
670	1,99603	-0,00397	1,1298	-0,0044853
690	0,00766	+0,00766	1,1636	+0,008913

b) Calcul de γ_2 pour les concentrations N_2 telles que

$$0 < N_2 < N_2 (\text{eutectique}) = 0,40$$

La relation de GIBBS-DUHEM s'écrit :

$$\log \gamma_2 = \log \gamma_2' - \int_{N_1'}^{N_1} \frac{N_1}{1 - N_1} d \log \gamma_1$$

Nous prendrons comme limite inférieure de l'intégrale la concentration de l'eutectique en NaIO_3 soit $N_1' = 0,60$. La valeur correspondante de $\log \gamma_2'$ est fournie par la relation :

$$\log a'_2 = \log \gamma'_2 + \log N'_2 = - \frac{L_2}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{\Theta_2} \right)$$

en remplaçant N'_2 , L_2 , T et Θ_2 par leurs valeurs respectives

$$N'_2 = 0,40 \quad L_2 = 6.700 \text{ cal.} \quad T = 593^\circ\text{K} \quad \Theta_2 = 926^\circ\text{K}$$

$$\text{Soit } \log \gamma'_2 = -0,49113$$

$$\text{D'où } \log \gamma_2 = -0,49113 - \int_{0,60}^{N_1} \frac{N_1}{1 - N_1} d \log \gamma_1$$

Evaluation de l'intégrale.

Nous utilisons la méthode graphique. Nous portons $\frac{N_1}{1 - N_1}$ en fonction de $\log \gamma_1$. Les coordonnées des points correspondant à la courbe figurent dans le tableau suivant :

T	N_1	$\frac{N_1}{1 - N_1}$	$\log \gamma_1(593)$
593	0,60	1,50	-0,23307
630	0,67	2,03	-0,10516
650	0,728	2,68	-0,04963
670	0,804	4,10	-0,0044853
690	0,94	15,67	+0,008913

La courbe est représentée à la figure 9.

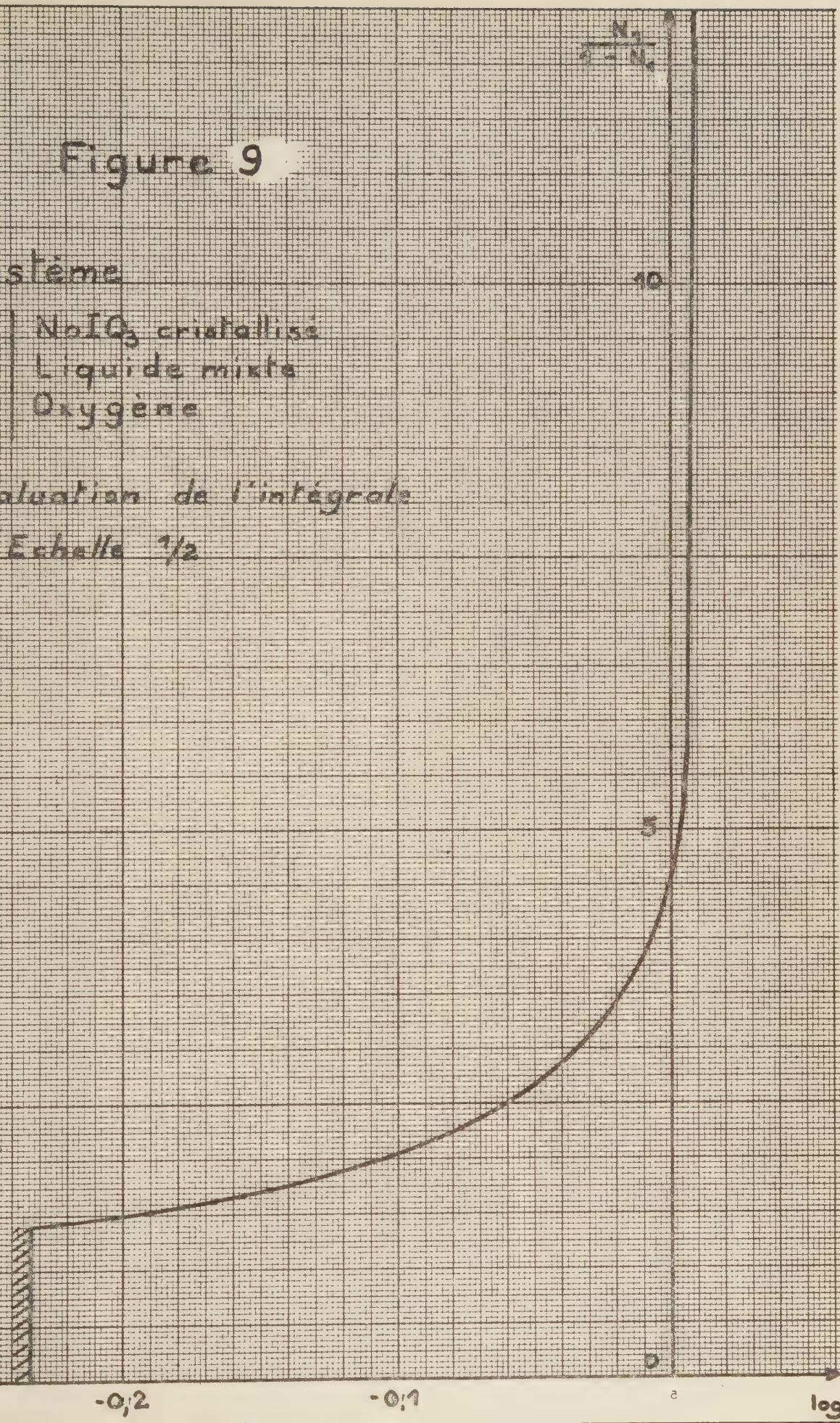
Figure 9

Système

NaIO_3 cristallisé
Liquide mixte
Oxygène

Evaluation de l'intégrale

Echelle $2/2$



Il suffit de mesurer la surface entre $\log \gamma_1 = -0,23307$ et $\log \gamma_1$ correspondant à la concentration considérée. La surface étant située du côté des ordonnées positives et étant balayée dans le sens croissant des abscisses l'aire sera positive (donc l'intégrale sera positive).

Les valeurs de l'intégrale ainsi que les valeurs correspondantes de $\log \gamma_2$ sont indiquées dans le tableau suivant :

T	N_1	Intégrale	$\log \gamma_2$	$\log \gamma_2$ (593)
593	0,60	0	-0,49113	-0,49113
630	0,67	0,2225		-0,71363
650	0,728	0,3502		-0,84133
670	0,804	0,5060		-0,99713
690	0,940	0,6100		-1,10113

Calcul de $\log \gamma_2$ le long du liquidus de NaIO_3

Nous avons obtenu les valeurs de $\log \gamma_2$ à 593°K. Nous allons les calculer aux températures de cristallisation correspondantes en utilisant la relation $T : \log \gamma = \text{Cte.}$

T	$\log \gamma_2(593)$	593/T	$\log \gamma_2(T)$
593	-0,49113	1	- 0,49113
630	-0,71363	0,9413	- 0,67174
650	-0,84133	0,9123	- 0,76755
670	-0,99713	0,8851	- 0,88256
690	-1,10113	0,8594	- 0,94631

T	593	630	650	670	690
14,2884	14,2884	14,2884	14,2884	14,2884	14,2884
$\frac{-11,499}{T}$	-19,3912	-18,25238	-17,69077	-17,16269	-16,66522
$-\log \chi_2$	+ 0,49113	+ 0,67174	+ 0,76755	+ 0,88256	+ 0,94631
N_2	0,40	0,33	0,272	0,196	0,06
$-\log N_2$	-(1,60206)	-(1,51851)	-(1,43457)	-(1,29226)	-(2,77815)
	+ 0,39794	+ 0,48149	+ 0,56543	+ 0,70774	+ 1,22185
$3/2 \log p_1$	- 4,21373	- 2,81075	- 2,06939	- 1,28399	- 0,20866
$\log p_1$	- 2,809155	- 1,873835	- 1,379594	- 0,855994	- 0,139107
	3,190845	2,126165	2,620406	1,144006	1,860893
$p_1 \text{ atm}$	$1,552 \cdot 10^{-3}$	$1,337 \cdot 10^{-2}$	$4,171 \cdot 10^{-2}$	$1,393 \cdot 10^{-1}$	$7,259 \cdot 10^{-1}$
$p_1 \text{ mmHg}$	1,18	10,16	31,7	105,8	551,7

Calcul des pressions d'équilibre du système NaIO_3 solide, liquide mixte, oxygène.

- Nous appliquons la relation (3-24) ce qui donne le tableau ci-dessus.

II .- ETUDE du SYSTEME NaI solide , liquide mixte, O₂

Le système réagit suivant l'équation :



$$\text{avec } Q_4 = Q_1 + \gamma_1 L_1$$

La pression d'équilibre du système est fournie par la relation (3-19) ou l'équation B.

$$3/2 \log p_2 = \frac{Q_1 + \gamma_1 L_1}{RT} + \frac{1}{R} \left[\left(\frac{\partial S}{\partial \xi} \right)_{p, T} (\alpha) - \frac{\gamma_1 L_1}{\Theta_1} \right] + \gamma_1 \log a_1$$

Or nous avons trouvé qu'à la température eutectique

$$Q_1 = -45.848,1 \text{ calories}$$

$$\left(\frac{\partial S}{\partial \xi} \right)_{p, T} (\alpha) = 58,1 \text{ u.e. ...}$$

$$\text{et } L_1 = 8.400 \text{ calories}$$

$$\frac{L_1}{\Theta_1} = 12,09 \text{ u.e}$$

D'où

$$3/2 \log P_2 = - \frac{37.448,1}{RT} + \frac{46}{R} + \gamma_1 \log \gamma_1 + \gamma_1 \log N_1 \quad (3-25)$$

$$3/2 \log p_2 = - \frac{8.194,3}{T} + 10,0656 + \gamma_1 \log \gamma_1 + \gamma_1 \log N_1 \quad (3-26)$$

Détermination de γ_1 -

Nous allons calculer $\log \gamma_1$ à partir de $\log \gamma_2$, en utilisant la relation de GIBBS-DUHEM sur l'intervalle de concentration N_1 eutectique, 0.

a) Détermination des coefficients d'activité γ_2 de NaI le long du liquidus de NaI.

La chaleur de fusion de NaI étant de 6.700 calories (Chapitre II) et sa température absolue de fusion étant 926°K, l'activité de NaI liquide le long de la courbe de fusion est donnée par la relation :

$$\log a_2 = - \frac{6.700}{4,57} \left[\frac{1}{T} - \frac{1}{926} \right]$$

soit

$$\log a_2 = 1,5833 - \frac{1.446,1}{T}$$

Les résultats des calculs figurent dans le tableau suivant :

t	T	1,5833	$\frac{1.466,1}{T}$	$\log a_2$		a_2	N_2	$\gamma_{2(T)}$
320	593		2,4723	-0,8890	$\bar{1},1140$	0,1291	0,400	0,32275
357	630		2,3271	-0,7438	$\bar{1},2562$	0,1604	0,436	0,41376
377	650		2,2555	-0,6722	$\bar{1},3278$	0,2127	0,460	0,46239
397	670		2,1882	-0,6049	$\bar{1},3951$	0,2484	0,487	0,51006
417	690		2,1248	-0,5415	$\bar{1},4585$	0,2874	0,514	0,55914
437	710		2,0649	-0,4816	$\bar{1},5184$	0,3299	0,542	0,60867
457	730		2,0084	-0,4251	$\bar{1},5749$	0,37575	0,570	0,65921
477	750		1,9548	-0,3715	$\bar{1},6285$	0,4251	0,600	0,70850
497	770		1,9040	-0,3207	$\bar{1},6793$	0,47785	0,634	0,75371
517	790		1,8558	-0,2725	$\bar{1},7275$	0,53395	0,670	0,79694
537	810		1,8100	-0,2267	$\bar{1},7733$	0,59335	0,710	0,83571
557	830		1,7664	-0,1831	$\bar{1},8169$	0,6560	0,749	0,87583
577	850		1,7248	-0,1415	$\bar{1},8585$	0,7219	0,792	0,91149
597	870		1,6852	-0,1019	$\bar{1},8981$	0,79035	0,839	0,94261
617	890		1,6473	-0,0640	$\bar{1},9360$	0,8630	0,889	0,97075
637	910	1,6111	-0,0278	$\bar{1},9722$	0,9380	0,944	0,99364	
647	920	1,5936	-0,0103	$\bar{1},9897$	0,97655	0,976	1,00056	

Nous allons calculer les valeurs de ces coefficients d'activité à 593°K en supposant le système régulier, c'est-à-dire en appliquant la relation $T \log \gamma = \text{Cte.}$

Les résultats figurent au tableau suivant :

T	$\gamma_2(T)$	$\log \gamma_2(T)$	$\frac{T}{593}$	$\log \gamma_2(593)$
593	1,32275	-0,49113	1	-0,49113
630	0,81378	-0,38325	1,0624	-0,40716
650	0,46239	-0,33499	1,0961	-0,36718
670	0,51006	-0,29237	1,1296	-0,33182
690	0,55914	-0,25256	1,1636	-0,29666
710	0,60867	-0,21562	1,1973	-0,26816
730	0,65921	-0,18097	1,2310	-0,22277
750	0,70850	-0,14966	1,2648	-0,18920
770	0,75371	-0,12279	1,2985	-0,15942
790	0,79588	-0,09538	1,3322	-0,13433
810	0,83571	-0,07795	1,3659	-0,10647
830	0,87583	-0,05759	1,3997	-0,08061
850	0,91149	-0,04025	1,4334	-0,05769
870	0,94261	-0,02567	1,4671	-0,03760
890	0,97075	-0,01289	1,5008	-0,01935
910	0,99364	-0,00277	1,5346	-0,00425
920	1,00056	+0,00025	1,5514	+0,00030

b) Calcul de γ_1 pour les concentrations N_1 telles que
 $0 < N_1 < N_1^{\text{eutectique}} = 0,6$. La relation de GIBBS-DUHEM
s'écrit :

$$\log \gamma_1 = \log \gamma'_1 - \int_{N'_2}^{N_2} \frac{N_2}{1 - N_2} d \log \gamma_2$$

Nous prendrons comme limite inférieure de l'intégrale la concentration de l'eutectique en NaI soit $N'_2 = 0,400$. La valeur correspondante de $\log \gamma'_1$ est fournie par la relation :

$$\log \gamma_1 = \log \gamma'_1 + \log N'_1 = - \frac{L_1}{R} \left[\frac{1}{T} - \frac{1}{\Theta_1} \right]$$

en remplaçant N'_1 , L_1 , T et Θ_1 par leurs valeurs respectives

$$N'_1 = 0,600 \quad L_1 = 8,400 \quad T = 593^\circ\text{K} \quad \Theta_1 = 695^\circ\text{K}$$

soit

$$\log \gamma'_1 = - 0,23306$$

D'où

$$\log \gamma_1 = - 0,23306 - \int_{N'_2}^{N_2} \frac{N_2}{1 - N_2} d \log \gamma_2$$

Evaluation de l'Intégrale .-

Nous utilisons la méthode graphique :

Nous portons $\frac{N_2}{1 - N_2}$ en fonction de $\log \gamma_2$. Les coordonnées

des points de la courbe figurent dans le tableau suivant :

T	N_2	$\frac{N_2}{1 - N_2}$	$\log \gamma_2 (593)$
593	0,400	0,66667	-0,49113
630	0,436	0,77305	-0,40716
650	0,460	0,85185	-0,36718
670	0,487	0,94932	-0,33032
690	0,514	1,05761	-0,29388
710	0,542	1,18341	-0,25816
730	0,570	1,32558	-0,22277
750	0,600	1,50000	-0,18929
770	0,634	1,73224	-0,15944
790	0,670	2,03030	-0,13133
810	0,710	2,44828	-0,10647
830	0,749	2,98406	-0,08061
850	0,792	3,80769	-0,05769
870	0,839	5,21118	-0,03766
890	0,889	8,00900	-0,01935
910	0,944	16,8571	-0,00425
920	0,976	40,6667	+0,00039

Figure 10

Système

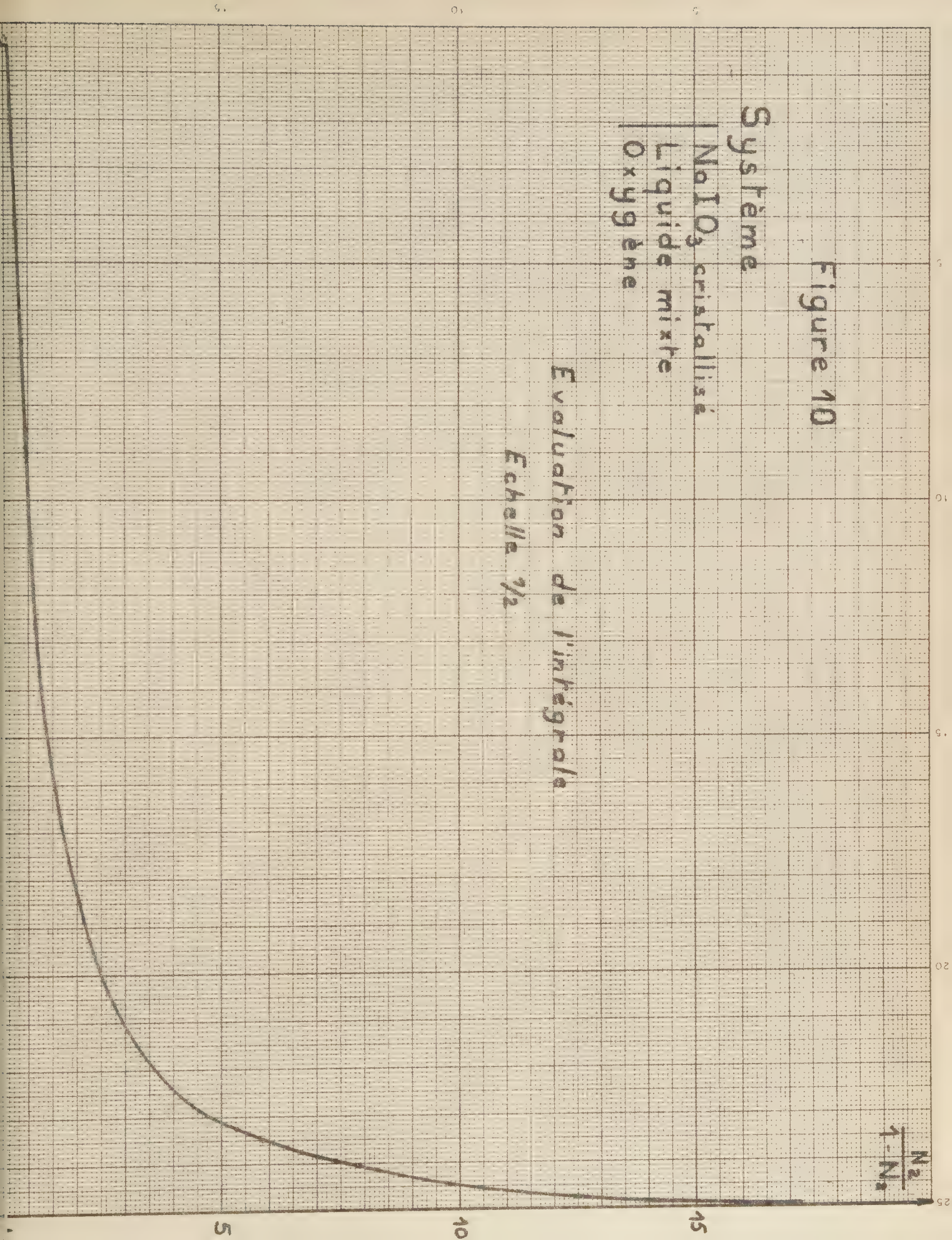
NaIO_3 cristallisé

Liquide mixte

Oxygène

Evaluation de l'intégrale

Echelle $\frac{1}{2}$



La courbe est représentée par la figure 10.

La surface étant située du côté des ordonnées positives et étant balayée dans le sens croissant des abscisses, l'aire sera positive (et par suite la valeur de l'intégrale sera positive).

Les valeurs de l'intégrale ainsi que les valeurs correspondantes de $\log \gamma_1$ sont indiquées dans le tableau suivant :

T	N_1	$\log \gamma_2$	Intégrale	$\log \gamma_1(593)$
593	0,600	-0,23306	0	-0,23306
630	0,564		0,06044	-0,29350
650	0,540		0,09292	-0,32598
670	0,513		0,1261	-0,35916
690	0,486		0,1627	-0,39576
710	0,458		0,2027	-0,43576
730	0,430		0,2471	-0,48016
750	0,400		0,2944	-0,52746
770	0,366		0,3427	-0,57576
790	0,330		0,3955	-0,62856
810	0,290		0,4511	-0,68416
830	0,251		0,5074	-0,74046
850	0,208		0,5840	-0,81706
870	0,161		0,6711	-0,90416
890	0,111		0,7851	-1,01816
910	0,056		0,96845	-1,20151
920	0,024		1,10195	-1,33501

Calcul de $\log \gamma_1$ le long du liquidus de NaI.

Nous avons obtenu les valeurs de $\log \gamma_1$ à 593°K. Nous allons les calculer aux températures de cristallisation correspondantes en utilisant la relation $T \log \gamma = \text{Cte.}$

Les résultats de ces calculs figurent dans le tableau ci-dessous :

T	$\log \gamma_1(593)$	$\frac{593}{T}$	$\log \gamma_1(T)$
593	-0,23306	1	-0,23306
630	-0,29350	0,94127	-0,27626
650	-0,32598	0,91231	-0,29739
670	-0,35916	0,88507	-0,31788
690	-0,39576	0,85942	-0,34012
710	-0,43576	0,83521	-0,36395
730	-0,48016	0,81233	-0,39005
750	-0,52746	0,79067	-0,41705
770	-0,57576	0,77013	-0,44341
790	-0,62856	0,75063	-0,47182
810	-0,68416	0,73210	-0,50087
830	-0,74046	0,71446	-0,52903
850	-0,81706	0,69765	-0,57002
870	-0,90416	0,68161	-0,61628
890	-1,01816	0,66629	-0,67839
910	-1,20151	0,65165	-0,78296
920	-1,33501	0,64457	-0,86051

Calcul des pressions d'équilibre du système NaI solide, liquide mixte, O₂

Nous allons appliquer la relation (3-26). Les calculs figurent dans le tableau suivant :

T	10,0656	$-\frac{8194,3}{T}$	$\log \chi_1$	N ₁	$\log N_1$	$3/2 \log p_2$	$\log p_2$	p ₂ atm	p ₂ mm Hg
593		-13,8184	-0,23306	0,600	-0,22185	-4,20771	-2,80515	1,5662.10 ⁻³	1,19
630		-13,0068	-0,27626	0,564	-0,24872	-3,46618	-2,31080	4,8786.10 ⁻³	3,72
650		-12,6066	-0,29739	0,540	-0,26761	-3,10600	-2,07068	8,4980.10 ⁻³	4,46
670		-12,2303	-0,31788	0,513	-0,28988	-2,77246	-1,84832	1,4180.10 ⁻²	10,78
690		-11,8758	-0,34012	0,486	-0,31336	-2,46368	-1,64246	2,2780.10 ⁻²	17,31
710		-11,5413	-0,36395	0,458	-0,33913	-2,17878	-1,45253	3,5275.10 ⁻²	26,81
730		-11,2251	-0,39005	0,430	-0,36653	-1,91608	-1,27739	5,2798.10 ⁻²	40,13
750		-10,9257	-0,41705	0,400	-0,39704	-1,67419	-1,11613	7,6537.10 ⁻²	58,17
770		-10,6419	-0,44341	0,366	-0,43652	-1,45623	-0,97082	1,0695.10 ⁻¹	81,28
790		-10,3725	-0,47182	0,330	-0,48149	-1,26021	-0,84014	1,4450.10 ⁻¹	109,82
810		-10,1164	-0,50087	0,290	-0,53760	-1,08927	-0,72618	1,8785.10 ⁻¹	142,77
830		-9,8727	-0,52903	0,251	-0,60033	-0,93646	-0,62431	2,3752.10 ⁻¹	180,52
850		-9,6404	-0,57002	0,208	-0,68194	-0,82676	-0,55118	2,8107.10 ⁻¹	213,61
870		-9,4187	-0,61628	0,161	-0,79588	-0,76526	-0,51018	3,0890.10 ⁻¹	234,76
890		-9,2072	-0,67839	0,111	-0,95468	-0,77457	-0,51638	3,0452.10 ⁻¹	231,44
910		-9,0047	-0,78296	0,056	-1,25181	-0,97387	-0,64925	2,2426.10 ⁻¹	170,44
920		-8,9048	-0,86051	0,024	-1,61979	-1,31950	-0,87967	1,3193.10 ⁻¹	100,27

CHAPITRE IV

ETUDE EXPERIMENTALE des EQUILIBRES de DISSOCIATION MONOVARIENTS

Application aux systèmes (NaIO₃ sol, liq. mixte, O₂)

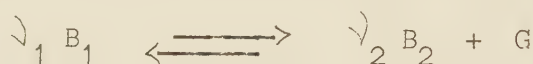
et

(NaI sol, liq. mixte, O₂)

=====

I .- APPAREIL pour la MESURE des PRESSIONS d'EQUILIBRE dans le CAS de SYSTEMES MONOVARIENTS.

Pour tout système monovariant du type :



où G représente un gaz, la pression d'équilibre est uniquement fonction de la température. Il s'ensuit deux méthodes générales pour la détermination expérimentale des pressions d'équilibre.

1) Porter le produit B₁, placé en quantité suffisante dans une enceinte fermée où l'on fait le vide, à une température T maintenue constante par un système adéquat de régulation et suivre les variations de pression en fonction du temps. L'asymptote de la courbe p = f(t) donnera la pression d'équilibre.

2) Placer le produit B₁ dans une enceinte où règne une certaine pression de gaz G ; chauffer lentement et de façon que la température T varie linéairement avec le temps ; lorsque la température atteinte est légèrement supérieure à celle correspondant à la pression d'équilibre, le corps A commence à se décomposer, ce qui se traduit par un changement de pente sur la courbe p = f(t). Figure 12.

Figure 12

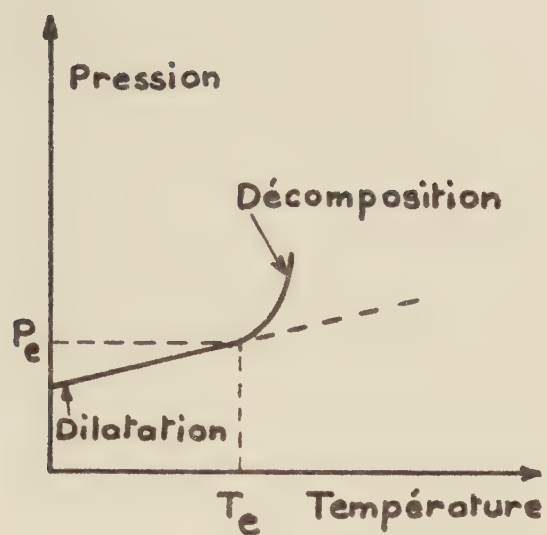
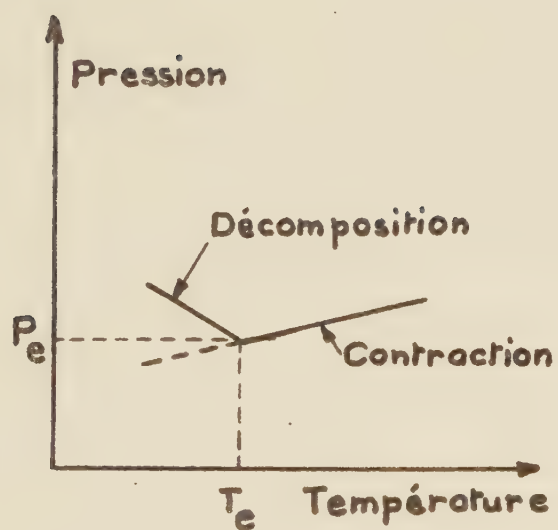


Figure 14



La première méthode est souvent très longue ; en outre, elle ne peut être utilisée lorsque à la réaction étudiée se superpose une autre réaction, totalement différente, négligeable au début de la décomposition thermique et prépondérante au bout d'un certain temps. C'est ainsi que, par exemple, l'iodate de sodium se décompose avec formation initiale d'iodure de sodium et d'oxygène ; mais au bout de quelques jours, il apparaît de l'iode et de l'oxyde de sodium, ce qui exclut l'emploi de la première méthode.

La deuxième méthode implique, en particulier, un chauffage très lent pour réduire au minimum les effets de l'inertie chimique du système. Pour appliquer cette deuxième méthode nous proposons le montage de la figure 11.

- Le four (1) est muni d'un programmeur de chauffe permettant une montée de température linéaire et très lente ($2,5^{\circ}\text{C}$ par minute).

- Les deux manomètres (A) et (B) sont remplis de mercure bien dégazé.

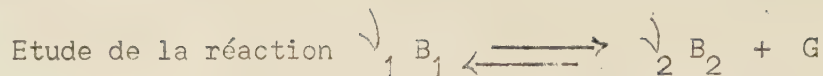
- Le volume V_1 doit être réduit le plus possible afin qu'une très faible décomposition entraîne une augmentation de pression facilement mesurable.

- Le volume V_2 par contre doit être assez grand pour que soit négligeable l'influence des variations de pression dans le tube à réaction et dans l'atmosphère transmises par les manomètres (A) et (B). On peut ainsi considérer la pression dans le volume V_2 comme constante.

- La température est mesurée par un thermocouple relié à un millivoltmètre enregistreur muni d'une soudure froide.

- Les deux robinets (II) sont du type "robinets à pointeaux" permettant l'introduction de très faibles quantités de gaz.

Mode opératoire :



Le produit est placé dans la nacelle. On fait le vide dans les volumes 1 et 2 puis on y introduit une pression donnée de gaz G.

Il suffit alors connaissant la pression atmosphérique de faire une lecture sur le manomètre (A) pour connaître la pression dans le volume 2. La différence de pression entre les volumes 1 et 2 est donnée par une lecture sur le manomètre (B). Le commencement de décomposition est mis en évidence par le changement de pente de la courbe représentant cette différence de pression en fonction du temps. Figure 12.

Remarque : il est toujours possible de faire varier la pression dans le volume 2 de façon à ce que le volume 1 soit le plus faible possible au voisinage de la température d'équilibre.

II .- APPLICATIONS -

- Mesure des pressions d'équilibre des systèmes.:
- NaIO₃ cristallisé - liquide mixte (NaIO₃ - NaI) - O₂
 - NaI " " " (NaIO₃ - NaI) - O₂

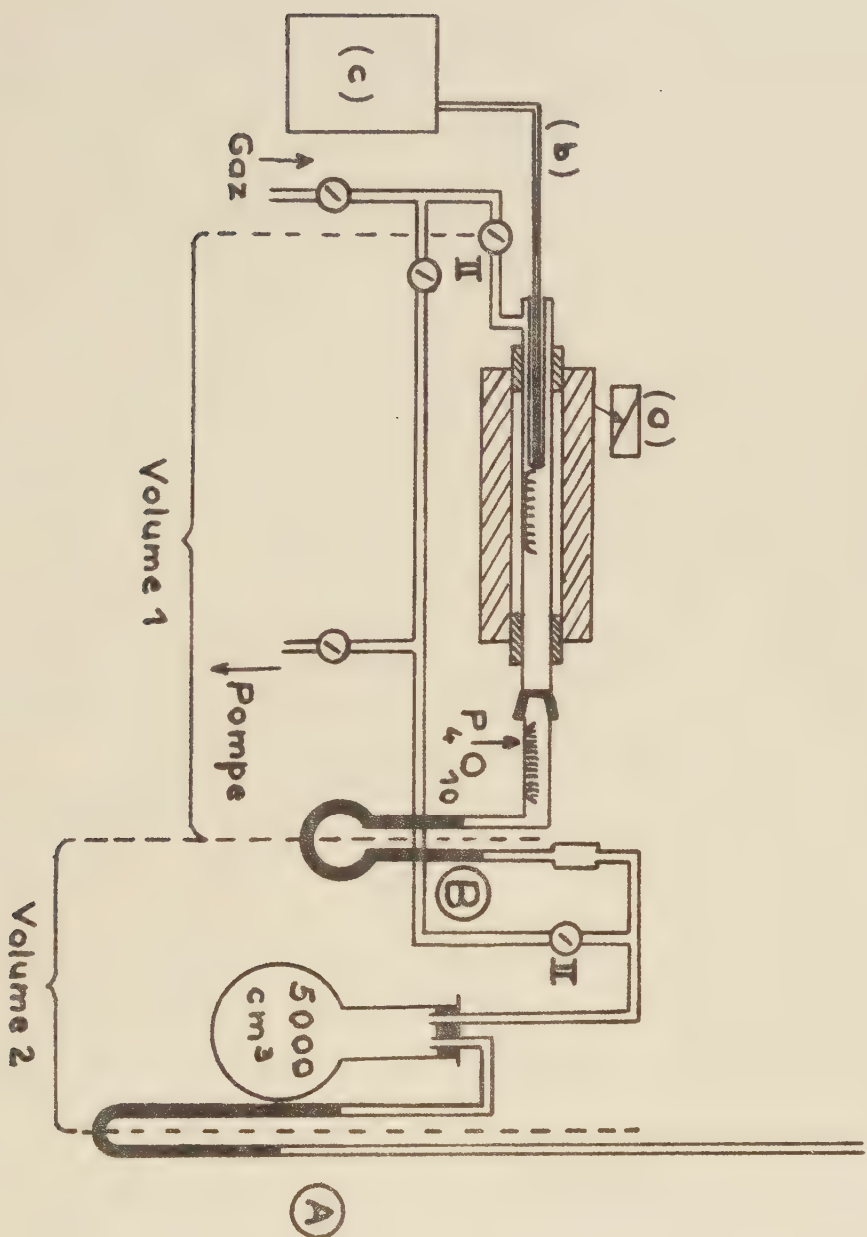
Après avoir montré que le diagramme NaIO₃ - NaI est un diagramme simple à eutectique⁽¹¹⁾, nous avons déterminé les pressions d'équilibre des systèmes.

- NaIO₃ cristallisé - liquide mixte (NaIO₃ - NaI) - Oxygène
- NaI " " " (NaIO₃ - NaI) - Oxygène

en utilisant cet appareillage.

La lecture de la pression est faite tous les 5° à l'aide d'un cathétomètre au 1/100.

Figure 11



Entre le manomètre B et le tube à réaction nous plaçons un piège à neige carbonique destiné à arrêter, le cas échéant, l'iode qui pourrait se former.

Le mélange de départ est préparé par fusion d'une quantité convenable de NaIO_3 et de NaI suivie d'une cristallisation. Après broyage poussé le mélange est dosé, placé dans une étuve à 125°C durant plusieurs jours, enfin dans un dessiccateur sous vide phosphorique. Il est ensuite introduit dans une nacelle de platine entourée d'une feuille en platine pour éviter l'attaque éventuelle du tube à réaction en quartz, ce qui rendrait les dosages finaux incertains.

Dans le tube à réaction, à l'extérieur du four est placée une nacelle contenant de l'anhydride phosphorique. Le vide est ensuite fait dans l'appareil et maintenu durant plusieurs heures, pour éliminer toute trace d'humidité dans le mélange. Une quantité convenable d'oxygène sec est alors introduite.

1) Cas du mélange - NaIO_3 cristallisé - liquide mixte (NaIO_3 - NaI) - O_2

Nous sommes partis de mélanges contenant de 0 à 10 % de NaI . Et en fin de réaction l'alcalinité du résidu n'était pas dosable et il n'y avait pas trace d'iode dans le piège à neige carbonique.

De plus, les seuils de décomposition de NaIO_3 étaient très marqués, et parfaitement reproductible d'un essai à un autre.

Nous avons obtenu les résultats suivant : Figure 13.

T°C	320	360	376	382	385	390	392	394
P m/m Hg	0,8	1,9	3,9	5,2	6	8,4	10	11,2
T°C	396	398	402	404	408	412	416	
P m/m Hg	14,1	16,3	23,8	27,9	34,2	45,4	60	

Il ne nous a pas été possible de déterminer des points de la courbe au-delà de 417°C, température trop voisine de la température de fusion de l'iodate de sodium. La courbe tend à être asymptote à la droite parallèle $T = 422^\circ\text{C}$.

2) Cas du mélange NaI cristallisé - liquide mixte ($\text{NaIO}_3 - \text{NaI}$) - O_2

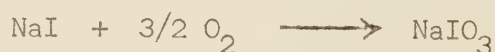
Nous avons procédé comme pour la détermination des seuils de décomposition de NaIO_3 dans la zone NaIO_3 cristallisé - liquide mixte ($\text{NaIO}_3 - \text{NaI}$)

Cette méthode ne nous a donné de résultats reproductibles que pour des pressions comprises entre 1 mm et 900 mm de Hg et des températures comprises entre 350°C et 500°C.

Mais pour des pressions et des températures plus élevées, nous avons constaté au cours de la montée de température une très forte absorption d'oxygène et simultanément un faible dégagement d'iode. Cette absorption d'oxygène était suivie de seuils de décomposition de NaIO_3 différents pour deux essais exécutés sous la même pression d'oxygène.

Nous avons noté après dosage du résidu des essais effectués dans ces conditions, une certaine alcalinité et une très forte augmentation de la quantité d'iodate.

L'affinité de la réaction :



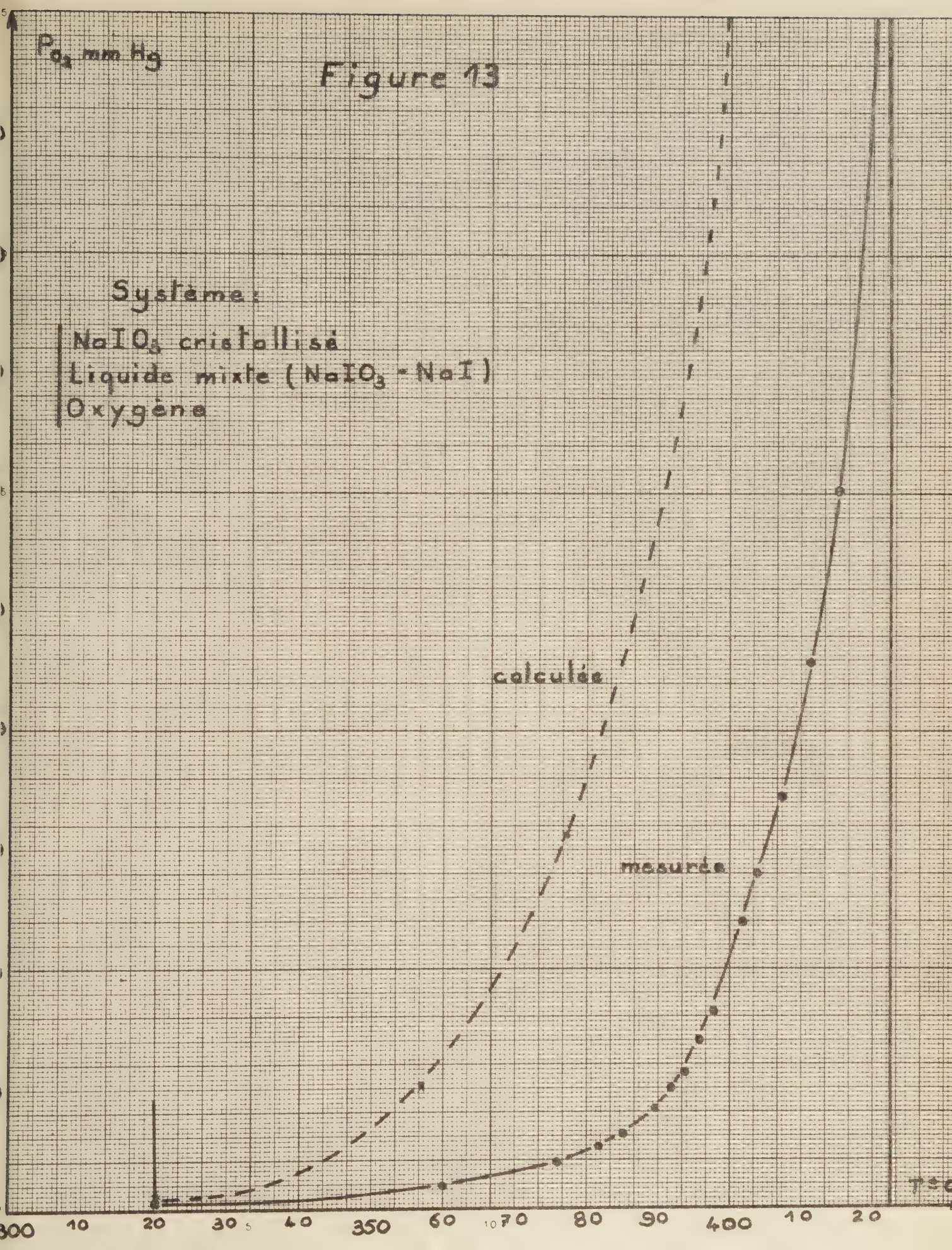
est positive dans les conditions de l'expérience ; la vitesse de la réaction est suffisante pour atteindre des concentrations respectives en NaIO_3 et NaI correspondant à la zone liquide avant que l'iodate ne commence à se décomposer. Le système est alors bivariant. Par conséquent, nous avons dû modifier un peu la méthode précédemment décrite pour la détermination des seuils de décomposition au-delà de 500°C.

Pour cela, nous chauffons rapidement jusqu'à 640°C un mélange contenant 90 % NaI et 10 % NaIO_3 sous une pression d'oxygène voisine de 500 mm de mercure. Nous observons au cours du traitement une décomposition de NaIO_3

Figure 13

Systeme:

NaIO₃ cristallisé
Liquide mixte (NaIO₃ - NaI)
Oxygène



à partir de 480°C, mais en chauffant suffisamment vite, la décomposition totale de NaIO_3 peut être évitée. Nous fixons alors la température à 640°C jusqu'à ce qu'il n'y ait plus de décomposition. Cette fin de décomposition caractérise le passage du mélange de la zone liquide à la zone NaI cristallisé, liquide mixte ($\text{NaIO}_3 - \text{NaI}$) - O_2 . On a alors à 640°C un mélange contenant environ 5 % NaIO_3 et 95 % NaI (diagramme de fusion).

Nous fixons alors la pression d'oxygène désirée dans le tube et nous refroidissons le mélange linéairement de 2,5° par mm.

- Si nous traçons la courbe $p(\text{O}_2) = f(t)$ nous obtenons la figure 14.

REMARQUES :

1) - Nous avons observé aussi une absorption d'oxygène pour des pressions d'oxygène supérieure à 900 mm Hg pour des températures supérieures à 600°C, mais cette absorption n'a pas gêné l'obtention des seuils de décomposition.

2) - Pour s'assurer de la validité d'un essai, il est nécessaire de le reprendre jusqu'à l'approche du seuil de décomposition, de sortir rapidement la nacelle (trempe) et de doser son contenu, ceci pour vérifier que dans ces conditions l'on opère dans la zone NaI cristallisé - liquide mixte ($\text{NaIO}_3 - \text{NaI}$)- O_2 .

RESULTATS : Figure 15

T°C	350	398	409	420	425	432	435	439	440
P m/m Hg	0,8	1,7	3,2	6,3	9,9	22	36,6	56	60,8

T°C	446	449	455	467	469	480	486	493	497
P m/m Hg	99	123	168,8	273,4	293	448	590	773	827

.../...

T°C	498	506	513	521	533	564	580	587
P m/m Hg	850	936	990	1020	1053	1022,4	927	792,6

T°C	591	595	603	605	613	627
P m/m Hg	736	620	494,5	422,8	331,2	190,8

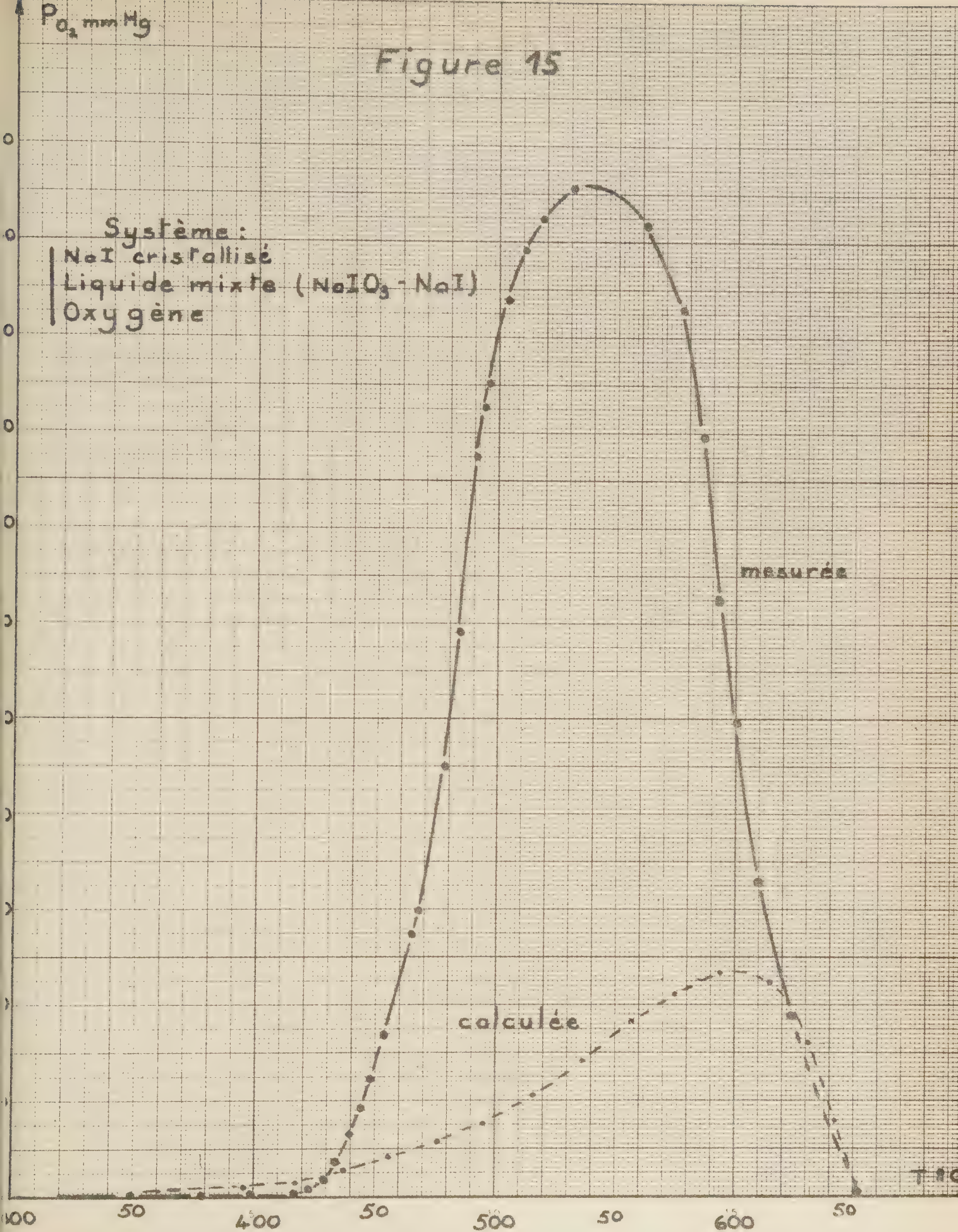
Il ne nous a pas été possible de mesurer les pressions d'équilibre au-delà de 627°C.

Cette méthode oblige à chauffer à une température supérieure au seuil de décomposition obtenu par un refroidissement linéaire. Or, pour rester dans la zone NaI cristallisé - $(\text{NaIO}_3 - \text{NaI}) - \text{O}_2$, on ne peut dépasser la température de fusion de l'iodure pur soit 653°C. Pratiquement nous n'avons pu dépasser 640°C pour garder une concentration en NaIO_3 de l'ordre de 2 ou 3 % nécessaire à l'observation du changement de pente de la courbe $p_{\text{O}_2} = f(t)$ au cours du refroidissement.

De plus, la méthode utilisée implique un refroidissement rigoureusement linéaire, ce qui n'est pas réalisé au début du refroidissement c'est-à-dire de 640 à 630°C par suite de l'inertie thermique du four.

Nous avons pourtant procédé, par tâtonnements, pour vérifier qu'au delà de 627°C la courbe continue à décroître pour tendre jusqu'à une pression nulle pour le point de fusion de NaI ($t = 653^\circ\text{C}$).

Figure 15



CONCLUSIONS :

1°) Nous constatons que dans le cas du système NaIO_3 cristallisé, liquide mixte, O_2 , la pression d'équilibre croît constamment avec la température et tend à être infinie vers 422°C (température de fusion de NaIO_3). L'étude théorique du chapitre précédent nous a conduit qualitativement à ce même résultat.

2°) Que dans le cas du système NaI cristallisé, liquide mixte, O_2 la pression croît d'abord en fonction de la température, puis décroît pour devenir nulle à la température de fusion de NaI soit 653°C . Ce résultat confirme encore l'étude théorique du chapitre précédent.

La concordance numérique entre les valeurs calculées et les valeurs mesurées n'est pas très bonne. Cela nous semble dû aux causes suivantes :

1°) - nous avons négligé l'influence des chaleurs spécifiques et, en particulier, la variation qui se produit lors de la fusion. Or, le fait de négliger les chaleurs spécifiques peut, dans certains cas, faire varier le logarithme de la constante d'équilibre de 1 unité, ce qui entraîne une variation de p_{O_2} d'une puissance de 10.

2°) - Nous avons supposé le système régulier au sens de HILDEBRAND⁽⁹⁾.

Néanmoins, les calculs permettent de confirmer l'évolution que nous avons théoriquement prévue pour un tel système.

=====

CHAPITRE III et IV

B I B L I O G R A P H I E

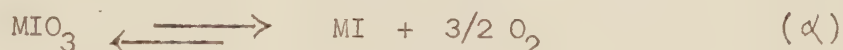
- 1 - C.A. N° 14 13033 e (Juillet 61)
- 2 - FISCHER J. : Z. anorg. Chem. 219 p.1 (1934)
- 3 - U.A. KIREEV : J. An. Chem. USSR 16 p.1199-1201 (1946)
- 4 - U.A. KIREEV : Acta. Physico. Chimie URSS 20 p.905-922 (1945)
- 5 - K.K. KELLEY : Bull. U.S. Bur. Mines. N°447 (1950)
- 6 - V. REGNAULT : Poggendorfs Ann. 53 p.60 (1841)
- 7 - M. MOSER : Phys. Z. 37 p.737 (1936)
- 8 - J. BOUSQUET : Thèse NANCY (1961)
- 9 - HILDEBRAND : J. of. Chem. Soc. 51 p.66 (1929)
- 10 - DODÉ : Cahiers de physique 23 p.1 (1944)
- 11 - C. BARTHEL : (Travaux non publiés)
- 12 - J. BOUSQUET et J.C. REMY : C.R. 254 p.691-692 (1962)

C H A P I T R E - V

ETUDE QUALITATIVE de la REACTION de DECOMPOSITION de NaIO₃

INTRODUCTION -

Suivant certains auteurs⁽¹⁾ la décomposition thermique des iodates alcalins se produit suivant la réaction.



Pour d'autres⁽²⁾ les produits de décomposition seraient; de l'iode, de l'oxygène, des oxydes, des peroxydes et des périodates.

En fait, lorsqu'on chauffe un iodate alcalin, si la réaction prédominante (sauf peut-être pour le cas de Li IO₃) est bien la réaction (α), on observe toujours un dégagement d'iode et une certaine alcalinité du résidu.

Des essais parallèles effectués à une température de l'ordre de 500°C sous une pression d'oxygène d'une atmosphère avec des iodates de potassium, de sodium et de lithium, montrent que la quantité d'iode dégagée est très importante pour l'iodate de lithium, moins forte pour l'iodate de sodium et très faible pour l'iodate de potassium.

J. BOUSQUET⁽³⁾ a montré que par chauffage à l'air libre de l'iodate de potassium, le dégagement d'iode est visible à partir de 200°C, tandis que nous n'avons observé un dégagement d'iode par chauffage de l'iodate de sodium qu'à une température supérieure à 400°C.

Nous avons constaté, lors de l'établissement du diagramme de fusion NaIO₃ - NaI⁽⁴⁾, que la quantité d'iode dégagée est d'autant plus forte que la teneur en NaI du mélange est plus élevée.

ETUDE QUALITATIVE .-

Dispositif expérimental : figure 16.

Un tube de pyrex de diamètre intérieur 12 mm, relié à un manomètre à mercure et muni d'un capillaire est placé dans un four du type CHEVENARD.

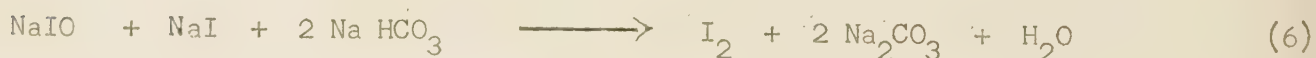
L'iodate de sodium séché à l'étuve à 120°C puis gardé dans un dessiccateur sous vide phosphorique durant plusieurs jours, est placé au moment de l'expérience dans une nacelle en platine que nous introduisons dans le four de manière à ce qu'elle soit située dans la partie où la température est homogène. Une nacelle de porcelaine contenant de l'anhydride phosphorique est placée dans le même tube nettement à l'extérieur du four.

L'ensemble de l'appareil est scellé après qu'on y ait fait le vide. Le four est alors mis en marche jusqu'à température constante et les dénivellations du manomètre ainsi que la pression atmosphérique sont relevées à intervalles sensiblement réguliers.

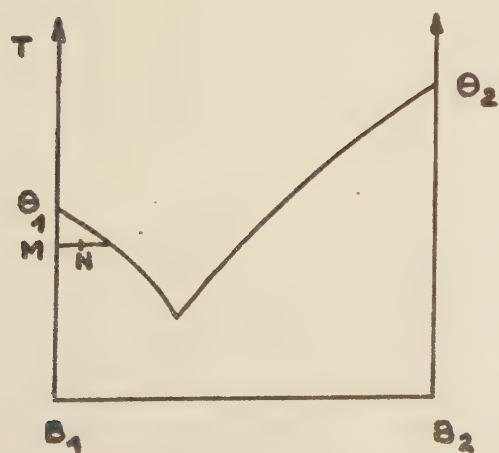
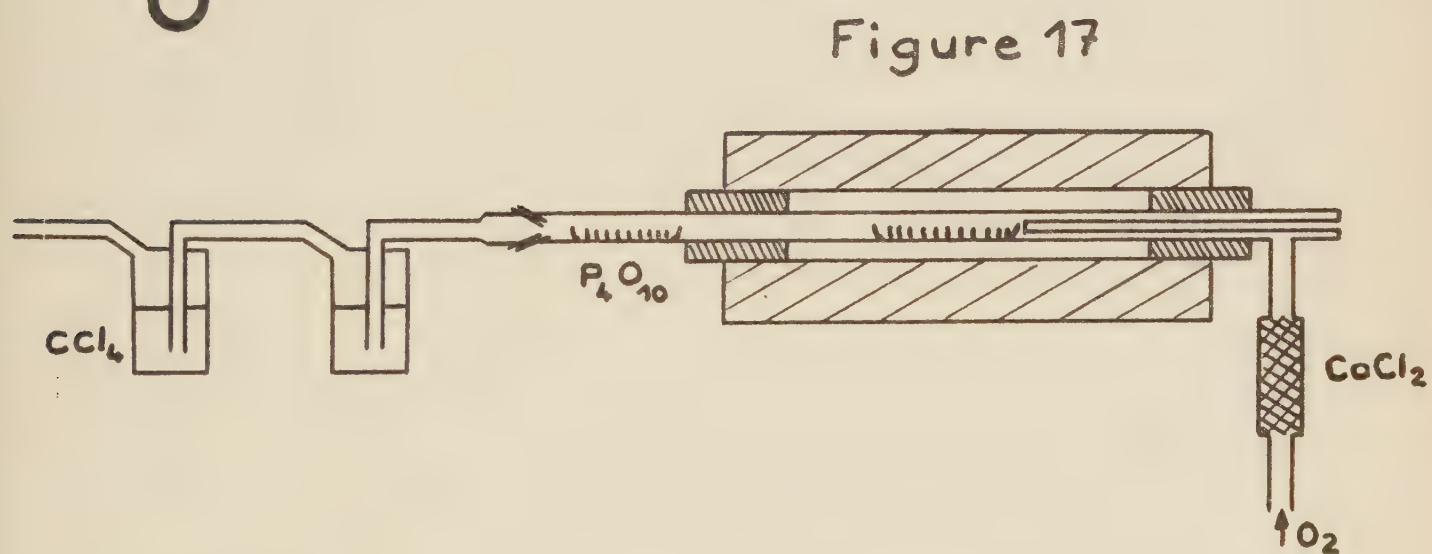
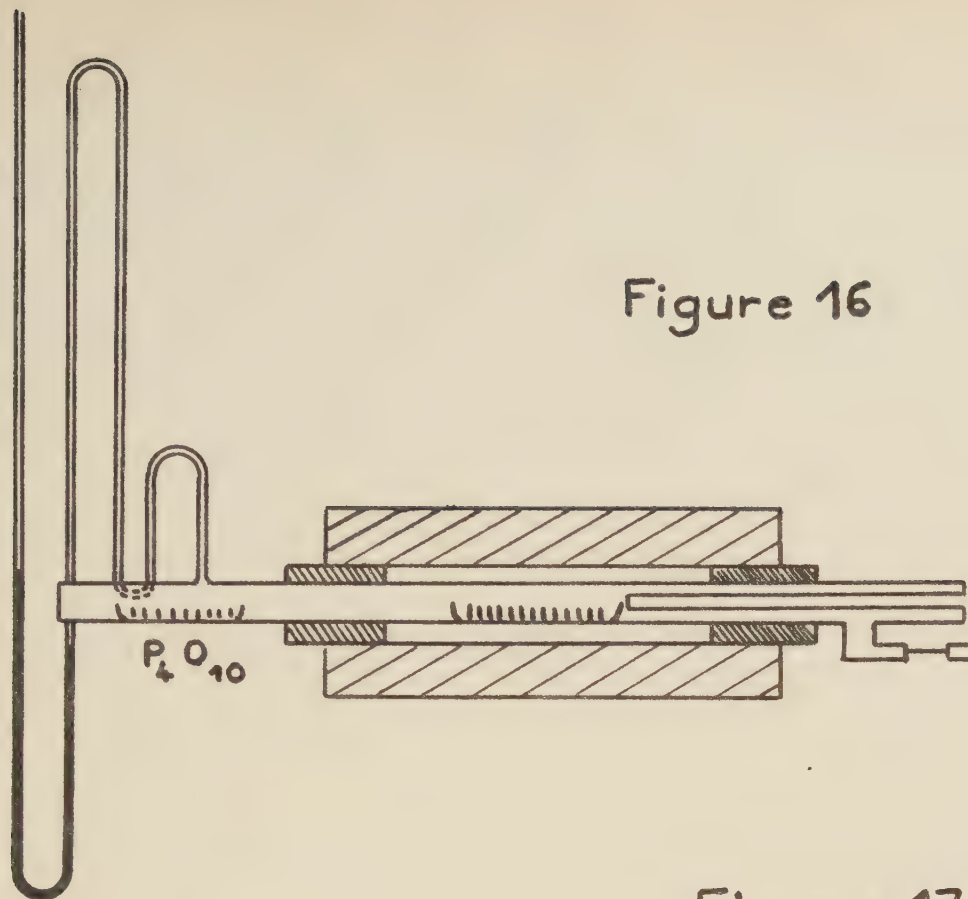
Lorsque la pression à l'intérieur du tube est constante (obtention de l'équilibre) le contenu de la nacelle est dissous dans de l'eau distillée et décarbonatée, et l'iode déposé sur les parois froides du tube dans une solution de KI.

Nous procédons alors au dosage de l'iode dans la solution de KI par une solution titrée de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ en milieu légèrement sulfurique.

Nous vérifions la présence ou l'absence de périodate ou d'hypoiodite dans le résidu en traitant un prélèvement par de l'hydrogencarbonate de sodium en présence d'un excès d'iodure. Dans ces conditions, le périodate et l'hypoiodite libèrent de l'iode suivant les réactions :



alors que l'iodate dans ces conditions ne réagit pas sur l'iodure (7).



Nous dosons l'alcalinité du résidu par une solution N/100 d'acide sulfurique et vérifions sur une prise d'essai la nature de l'oxyde formé. S'il s'est formé du peroxyde, la dissolution du résidu doit donner de l'eau oxygénée ; comme la solution est alcaline, l'eau oxygénée ne réagit pas sur l'iodure, et nous pouvons la caractériser par un peu de $\text{Ni}(\text{OH})_3$ obtenu en traitant une solution de NiCl_2 par de l'hypochlorite de sodium et en lavant soigneusement le précipité obtenu. En versant très peu de ce précipité dans la solution étudiée, il doit se former un précipité vert, si celle-ci contient de l'eau oxygénée.

Pour déterminer la teneur en iodate, il suffit, en l'absence de périodate d'hypoiodite ou de peroxyde, de doser par une solution de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ titrée l'iode libéré par acidification d'une prise d'essai en présence d'un excès d'iodure.

Pour doser l'iodure, nous employons la méthode d'ANDREWS⁽⁸⁾ - Chapitre I -

RESULTATS .-

Nous avons opéré à des températures voisines de 400°C afin que la réaction soit relativement rapide.

Nous n'avons jamais décelé de peroxyde ni de périodate, mais peut-être de l'hypoiodite à l'état de traces.

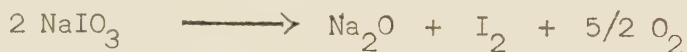
	NaIO ₃ initial en moles	T° C	Durée Jours	Pression Equilibre mm Hg ^{en}	Produits finaux en moles			
					NaIO ₃	NaI	I ₂	Na ₂ O
essai 1	$1,485 \cdot 10^{-2}$	443	145	1.310	$0,266 \cdot 10^{-2}$	$0,026 \cdot 10^{-2}$	$0,555 \cdot 10^{-2}$	$0,59 \cdot 10^{-2}$
essai 2	$1,22 \cdot 10^{-2}$	426	89	792	$0,408 \cdot 10^{-2}$	0	$0,215 \cdot 10^{-2}$	$0,25 \cdot 10^{-2}$
essai 3	$1,003 \cdot 10^{-2}$	400	148	400	$0,735 \cdot 10^{-2}$	$0,165 \cdot 10^{-2}$	$0,047 \cdot 10^{-2}$	$0,05 \cdot 10^{-2}$

Il reste donc, à l'équilibre, de l'iodate de sodium non décomposé, très peu ou pas d'iodure. Et nous remarquons qu'en tenant compte des pertes en I_2 sur le mercure du manomètre (HgI_2) et sur l'anhydride phosphorique, le nombre de moles d'oxyde qui se forment est égal au nombre de moles d'iode.

La courbe donnant la pression d'oxygène en fonction du temps croît très vite au début de l'expérience sans que l'on observe de dépôt d'iode sur les parois froides du tube, puis brusquement tend vers une horizontale en se présentant sous forme de dents de scie pendant que l'iode se dépose sur les parois froides du tube.

Il semblerait donc que dans un premier temps l'iodate de sodium se décompose en iodure en oxygène, et qu'ensuite, se superpose la réaction de formation d'iode avec absorption d'oxygène.

Nous pouvons donc exclure la possibilité pour l'iodate de sodium de se décomposer par la chaleur suivant l'équation :



Au contraire il semble que l'iodate se décompose bien en iodure et que l'oxygène oxyde ensuite l'iodure de sodium en iode et oxyde. Pour le vérifier, nous avons renouvelé ces expériences en partant d'iodure pur, séché à l'étuve à $120^\circ C$, puis gardé dans un dessiccateur sous vide phosphorique, durant plusieurs jours. La nacelle contenant l'iodure est alors placée dans un tube sous une certaine pression d'oxygène. Après avoir scellé le tube nous maintenons le four à température constante en suivant la variation de pression en fonction du temps.

Lorsque la pression est constante nous procédons à l'analyse du résidu :

	NaI initial en moles	PO ₂ initial en mm Hg	Durée en jours	PO ₂ final en mm Hg	T°C	Produits finaux en moles			
						NaIO ₃	NaI	I ₂	Na ₂ O
sai 1	$6,87 \cdot 10^{-3}$	845,7	25,5	656	485	$0,68 \cdot 10^{-3}$	ξ	$2,58 \cdot 10^{-3}$	$3,1 \cdot 10^{-3}$
sai 2	$3,62 \cdot 10^{-3}$	730	34	541,1	356	$2,43 \cdot 10^{-3}$	ξ	$0,5 \cdot 10^{-3}$	$0,59 \cdot 10^{-3}$
sai 3	$3,08 \cdot 10^{-3}$	833	36	818	395	$0,003 \cdot 10^{-3}$	$2,79 \cdot 10^{-3}$	$0,105 \cdot 10^{-3}$	$0,140 \cdot 10^{-3}$

Nous avons donc formation d'iode et d'oxyde de sodium.

Le rapport $\frac{\text{moles de I}_2}{\text{moles de Na}_2\text{O}}$ est encore égal à 1 en tenant compte des

pertes sur Hg et sur P₄O₁₀.

Il se forme aussi de l'iodate de sodium. Donc, du point de vue qualitatif, les 2 séries d'expériences donnent des résidus contenant les mêmes composés. Ainsi est vérifié l'hypothèse émise précédemment, à savoir que l'iode observé est dû non pas à la décomposition de l'iodate mais à l'oxydation de l'iodure par l'oxygène.

Il reste alors à déterminer le mécanisme de la réaction ou des réactions d'oxydation de l'iodure en iode, oxyde et iodate.

Mécanisme des réactions d'oxydation.

La réaction :

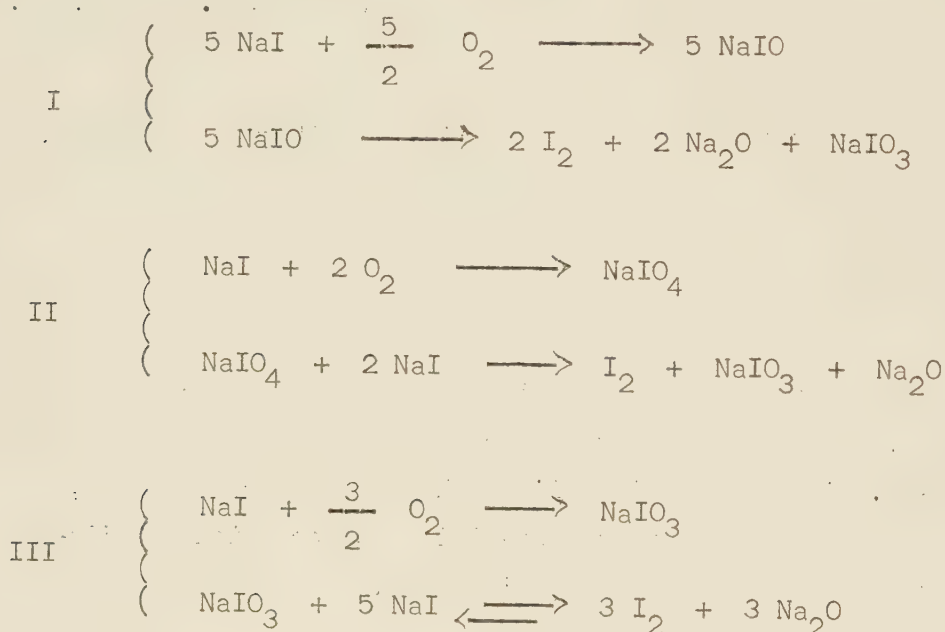


thermodynamiquement impossible d'ailleurs en l'absence d'humidité, n'explique pas la formation d'iodate.

Globalement les expériences décrites précédemment montrent que certains atomes d'iode de NaI passent du degré d'oxydation -1 au degré d'oxydation 0 pendant que d'autres passent au degré d'oxydation +5.

Il semble difficile d'admettre que dans les mêmes conditions certains atomes d'iode soient plus oxydés par l'oxygène que d'autres ; par contre nous pouvons considérer 3 types de réactions d'oxydation donnant un composé non stable qui se dismuterait en iode et iodate, ou un composé qui dans les conditions de l'expérience réagirait sur l'iodure en excès avec formation d'iode et d'iodate.

Nous avons trois schémas réactionnels possibles :



Remarque : le schéma III semble très improbable puisque pour certaines expériences le résidu ne contenait plus d'iode.

Si l'oxydation de l'iodure se fait suivant l'un des 2 premiers schémas le rapport entre l'iode et l'iodate formés doit être fixe ; soit pour le schéma I, une mole d'iodate pour 2 moles d'iode et pour le schéma II, une mole d'iodate pour 1 mole d'iode.

ETUDE QUANTITATIVE :

Pour éviter les pertes en iode sur P_4O_{10} et sur Hg nous avons utilisé le montage de la figure 17.

- Un tube de pyrex de ϕ intérieur 12 mm, relié à 2 barboteurs en série contenant du CCl_4 , est placé dans un four du type CHEVENARD.

- L'iodure sec est placé au moment de l'expérience dans une nacelle en platine que nous introduisons dans la partie du tube où la température est homogène. Nous chassons alors l'air contenu dans le tube par un courant d'oxygène et réglons le courant d'oxygène (séché par passage sur CaCl_2) de façon que le dégagement dans les barboteurs se fasse bulle à bulle et régulièrement. Nous maintenons alors le four à une température de 500°C pendant que le courant d'oxygène entraîne l'iode formé.

A la fin de l'expérience, nous coupons le chauffage, et durant tout le refroidissement, nous maintenons le courant d'oxygène qui entraîne dans les barboteurs la totalité de l'iode formé.

Nous dosons le résidu contenu dans la nacelle comme précédemment, et pour déterminer la quantité d'iode dissoute dans le tétrachlorure de carbone, nous ajoutons à ce dernier une solution de KI acidifiée par H_2SO_4 et titrons l'iode par une solution de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ N/10.

NaI produit de départ.	Tempé- rature	Temps	RESIDU en MOLES				$\frac{\text{I}_2}{\text{NaIO}_3}$
			NaIO_3	NaI	I_2	Na_2O	
0,01720	480°C	4 H.	$2,19 \cdot 10^{-5}$	0,01704	$6,56 \cdot 10^{-5}$	$6,6 \cdot 10^{-5}$	3
0,01818	480°C	4 H.	$2,36 \cdot 10^{-5}$	0,01805	$4,54 \cdot 10^{-5}$	$4,5 \cdot 10^{-5}$	1,9
0,01420	480°C	5 H.	$2,86 \cdot 10^{-5}$	0,01406	$5,05 \cdot 10^{-5}$	$5,1 \cdot 10^{-5}$	1,75
0,002847	480°C	4 H.	$0,623 \cdot 10^{-5}$	0,02763	$3,79 \cdot 10^{-5}$	$3,8 \cdot 10^{-5}$	6,1
0,01002	480°C	19H.	$1,66 \cdot 10^{-5}$	0,0099	$1 \cdot 10^{-5}$	$1,2 \cdot 10^{-5}$	0,61

Nous ne trouvons pas un rapport $\frac{\text{moles de I}_2}{\text{moles de NaIO}_3}$ constant. Il

semble donc que l'iode et l'iodate soient formés par 2 réactions indépendantes et que ces réactions ne soient pas uniquement fonction de la température et de la pression. Théoriquement, dans ces conditions expérimentales l'iodate qui se forme est stable. En effet, globalement, la teneur en iode de sodium dans le mélange est très élevée par rapport à celle d'iodate, nous devons donc avoir en présence, de l'iodure de sodium cristallisé et du liquide mixte iode-iodate (figure 18) (en admettant que le Na_2O n'influe pas sensiblement sur le point de fusion du mélange, sa température de fusion étant élevée et sa concentration faible).

La température étant de 500°C , et la pression d'oxygène de 1 atm, la courbe des pressions d'équilibre du système NaI cristallisé, liquide mixte ($\text{NaIO}_3 - \text{NaI}$) - O_2 (figure 15) nous indique que l'iodate ne doit pas se décomposer.

En fait l'oxydation est superficielle et il est possible que la teneur en iodate à la surface de la nacelle soit élevée, le milieu n'étant pas homogène. Si en un point quelconque de la surface, la concentration en iodate dépasse 40 % (figure 18), dans cette partie l'iodate et l'iodure sont fondus et l'iodate se décompose jusqu'à ce que sa concentration dans le liquide mixte soit inférieure à 40 %.

Il n'est pas possible d'assurer par un moyen mécanique l'homogénéité du mélange, ce qui nous conduit à renouveler nos essais mais en partant cette fois d'un mélange contenant du NaIO_3 cristallisé, et un liquide mixte ($\text{NaIO}_3 - \text{NaI}$) (figure 18)

En effet si nous maintenons un mélange contenant 10 % d'iodure de sodium et 90 % d'iodate à une température voisine de 400°C (point N) sous une pression d'oxygène égale à 1 atmosphère, l'iodate de sodium ne se décompose pas (figure 13). L'iodure s'oxydera en iode et iodate, et par suite la teneur en iodate augmentera. Le point figuratif du mélange se déplacera vers M, et même sans assurer une homogénéité parfaite du mélange, le mélange sera toujours constitué par du NaIO_3 cristallisé et du liquide mixte ($\text{NaIO}_3 - \text{NaI}$). Comme la pression d'oxygène sera toujours égale à 1 atmosphère, l'iodate dans le mélange sera stable.

Nous avons donc fait une série d'expériences dans ces conditions, le produit de départ étant préparé par fusion d'un mélange convenable de NaI et de NaIO_3 suivie d'une cristallisation. Après broyage le mélange est séché sous vide phosphorique et dosé avant d'être introduit dans la nacelle.

Initial 10 ⁻⁵			PO ₂	T°C	Durée	Final 10 ⁻⁵				≠ final et Initial	
	NaIO ₃	NaI				NaIO ₃	NaI	I ₂	NaO ₂	NaIO ₃	NaI
Essai 1	1051,6	187,5	1	380	48 H.	1054,2	157	13	14	+ 2,6	- 30,5
Essai 2	722	128,7	1	380	15 H.	725	119,5	3	3	+ 3	- 9,2
Essai 3	500,5	89,3	1	380	46 H.	500	66,6	11	115	- 0,5	- 22,7

Nous constatons donc que l'iode formé correspond à la perte d'iodure du mélange, et que la quantité d'iodate augmente. Le rapport $\frac{\text{Moles de } \text{I}_2 \text{ formé}}{\text{Moles de } \text{NaIO}_3}$ n'est pas fixe ni reproductible d'un essai à un autre dans les mêmes conditions de température et de pression.

Nous pouvons donc éliminer les hypothèses émises plus haut.

L'iodate ne joue aucun rôle dans la formation d'iode, celle-ci étant due uniquement à l'oxydation de l'iodure par l'oxygène.

Nous sommes donc ramenés au problème de l'oxydation des iodures alcalins par l'oxygène moléculaire d'une part, mais aussi par l'oxygène naissant produit par la réaction de décomposition de l'iodate en iodure.

OXYDATION des IODURES ALCALINS .-

Ce problème a été étudié par de très nombreux auteurs. Il convient notamment de citer les travaux de :

DAVY⁽⁹⁾ - GORGEU⁽¹⁰⁾ - BERTHELOT⁽¹¹⁾ - PRING⁽¹²⁾ - ENGLER et NASSE⁽¹³⁾ - M. PRETTRE, J. GUERON et G. GUERON⁽¹⁴⁾ - GARZAROLLI et TURNLACK⁽¹⁵⁾ - M. DODÉ et J. BASSET⁽¹⁶⁾ - J. RAMSEY⁽¹⁷⁾ - HERBO et J. SIGALLA⁽¹⁸⁾ - J. MYL, J. ECKSTEIN et U. VOBORNIK⁽¹⁹⁾ - SCHULZE⁽²⁰⁾ - PATTERSON⁽²¹⁾ - John P. SIMONS et Charles F. PICKETT⁽²²⁾ - P. HAGENMULLER⁽²³⁾ -----

De nombreuses hypothèses ont été émises, la plupart plus ou moins vérifiées. Il apparaît que le problème est très complexe car les produits de la réaction d'oxydation sont nombreux (donc difficiles à isoler et à doser) et leur teneur dans le résidu est fonction de la pression d'oxygène et de la température, et également de la présence ou de l'absence de corps étrangers favorisant leur formation, notamment la présence de vapeur d'eau même sous forme de traces.

Nous avons constaté au cours de plusieurs expériences effectuées dans les mêmes conditions de température et de pression que plus nous prenions de précautions pour éliminer l'eau, moins il se formait d'iode dans un temps donné et plus il se formait d'iodate.

ESSAI d'EXPLICATION de la FORMATION d'IODE et d'OXYDE de SODIUM.-

On peut rendre compte de la formation de l'iode et de l'oxyde de sodium par l'équation suivante :



Les constantes thermodynamiques relatives aux substances figurant dans l'équation sont les suivantes :

	Q° cal.	S° u.e
NaI _{crist.}	69.200	21,4
O ₂ _{gaz}	0	49,02
Na ₂ O _{crist.}	100.400	17,4
I ₂ gaz	-14.900	62,25

Comme nous voulons uniquement déterminer approximativement la possibilité thermodynamique de la réaction nous ne tiendrons pas compte des chaleurs spécifiques.

L'affinité propre de la réaction sera :

$$A' = RT \log K = Q + T \left(\frac{\partial S}{\partial \xi} \right)_{p, T} = -52.900 + 12,35 T$$

L'affinité de la réaction sera :

$$A = -52.900 + 12,35 T - 4,57 T \log \frac{p_{I_2}}{p_{O_2}^{1/2}}$$

A 527°C par exemple, c'est-à-dire à 800°K pour que la réaction soit possible, il faudrait que :

$$\log \frac{p_{I_2}}{p_{O_2}^{1/2}} < -11,8 \dots \text{c'est-à-dire} \dots \frac{p_{I_2}}{p_{O_2}^{1/2}} < 10^{-12}$$

Or l'expérience montre qu'avec $p_{O_2} = 1$ atmosphère, l'iode est produite sous une tension nettement supérieure à sa tension saturante à la température ambiante (environ 1/3 mm de Hg). Donc la réaction envisagée paraît fort improbable.

Par contre, faisons intervenir l'humidité. L'équation devient :



Les constantes thermodynamiques (extraites du Métallurgical Thermochemistry : Kùhashewski et Evans) relatives aux substances figurant dans l'équation sont les suivantes

.../...

	Q° cal.	S° u.e	L _{cal.}	Θ	Cp
NaI _{crist.}	69.200	21,4			12,5 + 1,6.10 ⁻³ T
O ₂ gaz	0	49,02			7,16 + 1.10 ⁻³ T
H ₂ O _{vap.}	57.800	45,13			7,17 + 2,56.10 ⁻³ T
NaOH _{crist.}	102.300	15,3	1520	593	17,15 - 26,5.10 ⁻³ T
NaOH _{liq.}	100.800	17,8			21,38 - 1,4.10 ⁻³ T
I ₂ vap.	-14.900	62,25			8,89

Pour déterminer l'affinité de la réaction (α) nous calculons

$$Q_{p, T}(\beta) \quad \text{et} \quad \left(\frac{\partial S}{\partial \xi} \right)_{p, T}(\beta) \quad \text{de la réaction } (\beta)$$



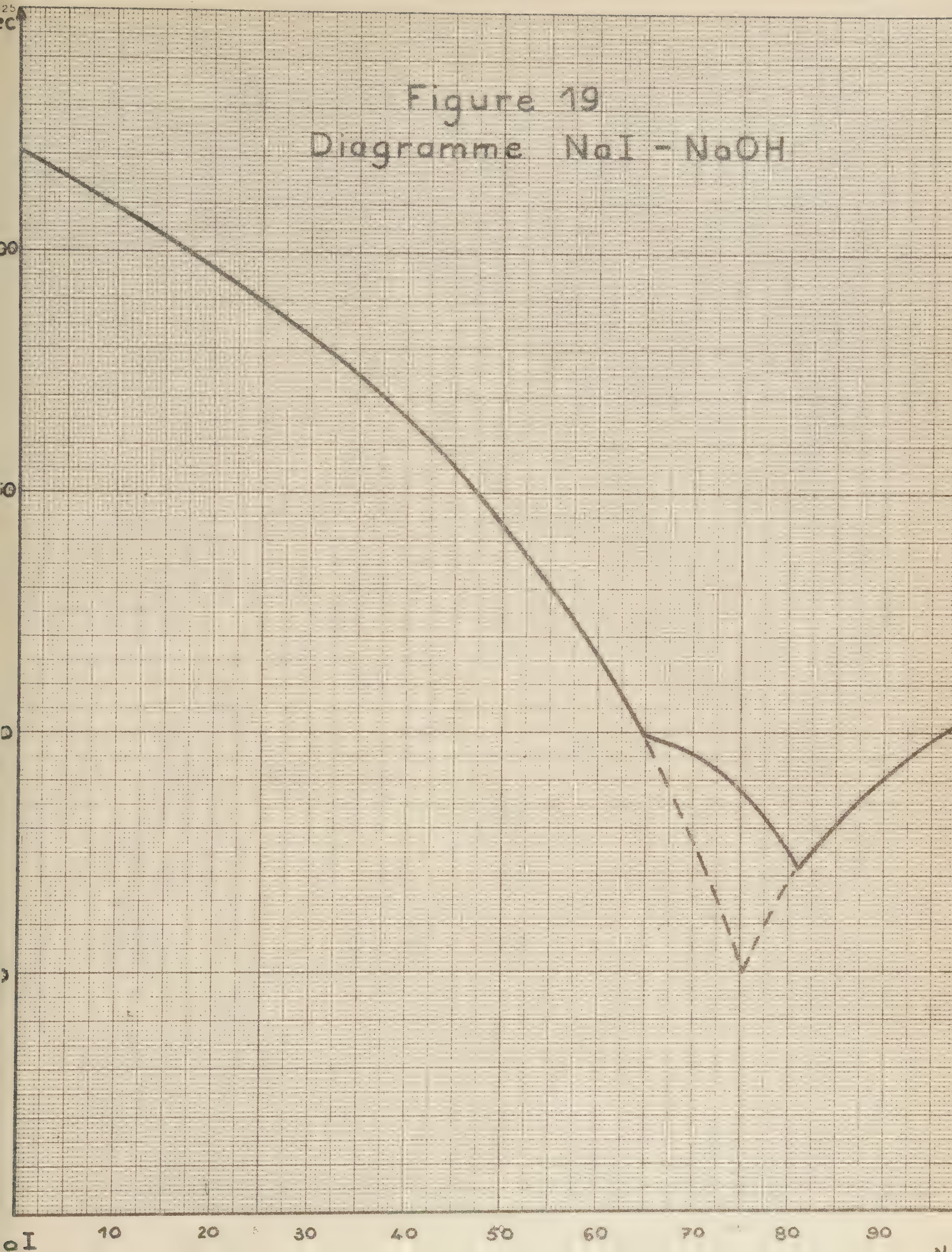
à la température eutectique du système (NaOH - NaI) étudié par SCARPA⁽²⁴⁾ en considérant que tout l'iode ainsi que l'eau sont sous forme de vapeur.

Comme la concentration en NaOH est très faible, ces calculs portent sur la branche de dépôt de NaI à une température supérieure à 300°C et inférieure à 650°C (figure 19). Le système est alors constitué de NaI_{crist.} et d'un liquide mixte (NaI - NaOH). Nous pouvons alors ne pas tenir compte du composé défini 2 NaOH - 3 NaI et considérer le diagramme de fusion, pour les calculs, comme un diagramme simple à eutectique, avec pour température eutectique 150°C soit 423°K.

Soit

$$Q_{(\beta)}^{423} = -4.760 \text{ calories}$$

Figure 19
Diagramme NaI - NaOH



$$\left(\frac{\partial S}{\partial \xi} \right)_{p, T} = 24,40 \text{ u.e}$$

En faisant intervenir la chaleur de fusion et l'entropie de fusion de NaOH

$$Q_{p, T}^{(\alpha)} \text{ sera égal à } Q_{423}^{(\beta)} - 2 L_{\text{NaOH}} - \int_{423}^T \sum_i \nu_i C_i dT$$

$$\left(\frac{\partial S}{\partial \xi} \right)_{p, T}^{(\alpha)} \text{ sera égal à } \left(\frac{\partial S}{\partial \xi} \right)_{423}^{(\beta)} + \frac{2 L_{\text{NaOH}}}{T_{\text{NaOH}}} + \int_{423}^T \sum_i \frac{\nu_i C_i}{T} dT$$

Soit

$$Q_{p, T}^{(\alpha)} = -1880 - 15,9 T + 4,5 \cdot 10^{-3} T^2$$

et

$$\left(\frac{\partial S}{\partial \xi} \right)_{p, T}^{(\alpha)} = -111,5 + 36,6 \log T - 9 \cdot 10^{-3} T$$

"L'affinité propre de la réaction" sera :

$$A' = RT \log K = Q_{p, T}^{(\alpha)} + T \left(\frac{\partial S}{\partial \xi} \right)_{p, T}^{(\alpha)} = -1880 + 36,6 T \log T - 127,4 T - 4,5 \cdot 10^{-3} T^2$$

Soit :

$$\log K = -\frac{411,4}{T} + 8 \log T - 27,88 - 0,985 \cdot 10^{-3} T$$

Les valeurs de log K entre 573°K et 913°K figurent dans le tableau suivant :

T°K	573	623	673	723	773	823	873	923
-log K	7,095	6,796	6,527	6,285	6,066	5,865	5,680	5,5108

A 573°K par exemple, pour que la réaction suivant l'équation (2) soit possible thermodynamiquement il faut que l'on ait :

$$\log \frac{p_{I_2}}{p_{H_2O} \cdot p_{O_2}^{1/2}} a^2_{NaOH} < -7,095$$

Or pour les essais que nous avons effectués, nous fixions la pression d'oxygène à 1 atmosphère ; pour que l'iode cristallise sur les parois froides du tube, il suffit qu'il soit sous une pression légèrement supérieure à sa tension de vapeur à la température ambiante, soit environ $\frac{1}{2.500}$ atm. L'inéquation devient alors :

$$2 \log a_{NaOH} - \log p_{H_2O} < -3,7 \quad (1)$$

L'activité de NaOH est nulle au début de l'expérience et très faible ensuite car la soude réagit sur l'iode suivant l'équation indiquée par J. GUERON et M. PRETTE⁽¹⁴⁾.



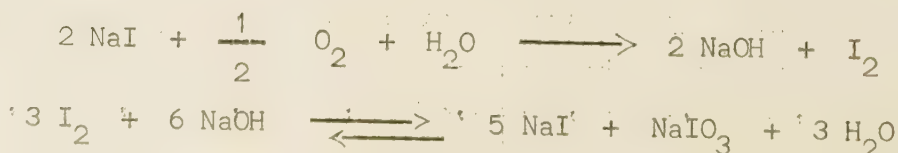
et en outre on se trouve en présence du liquide ternaire NaOH, NaI, NaIO₃.

L'inéquation (1) peut être par suite toujours vérifiée, même pour une pression de vapeur d'eau très faible.

CONCLUSION :

En l'absence totale d'humidité la réaction d'oxydation par l'oxygène de NaI est thermodynamiquement impossible aux températures accessibles.

Par contre il suffit d'une trace d'humidité pour que NaI soit oxydé en iode et l'iodate par l'oxygène suivant le schéma réactionnel suivant :



Ceci est valable pour tous les iodures alcalins, sauf peut-être pour Li I où l'oxydation aboutit à l'iode et au périodate.

Cette oxydation par l'oxygène en présence d'humidité explique pourquoi l'oxydation en I_2 et IO_3^- est plus facile pour NaI que pour KI et surtout que pour RbI et CsI.

En effet NaI étant plus hygroscopique que KI, il est plus difficile d'éliminer toute trace d'humidité, tandis que RbI et CsI n'étant pas hygroscopiques sont relativement faciles à obtenir rigoureusement anhydres.

En l'absence totale d'humidité seule la réaction équilibrée



est possible. Et nous avons déterminé aux Chapitres 3 et 4, les domaines $p_{O_2} = f(T)$ où cette réaction est possible dans un sens ou dans l'autre pour les 3 systèmes suivants :

$NaIO_3$ solide, NaI solide, O_2

$NaIO_3$ solide, liq. mixte, O_2

NaI solide, liq. mixte, O_2

Cette étude faite dans le cas de $NaIO_3$ et NaI doit être valable pour les iodates et iodures de potassium, de rubidium et de césium.

=====

BIBLIOGRAPHIE

CHAPITRE V

- | | | | | | |
|------------------------------|---|--------------------------|------------|--------|--------|
| 1 - C. RAMMELSBERG | : | Pogg. Ann. | <u>44</u> | 547-55 | (1838) |
| | | | <u>44</u> | 577 | (1839) |
| | | | <u>60</u> | 83 | (1845) |
| | | | <u>137</u> | 305 | (1869) |
| - C. MARIGNAC | : | Bibl. Univ. (2) | <u>45</u> | 357 | (1843) |
| - COOK | : | J. Chem. Soc. | <u>65</u> | 802 | (1894) |
| 2 - L.J. GAY-LUSSAC | : | Ann. Chim. Phys. | <u>88</u> | 319 | (1813) |
| | | | <u>91</u> | 74 | (1814) |
| - MOISSAN | | | | | |
| - BENGLIESER. | : | Ann. Chim. Pharm. Liebig | <u>17</u> | 254 | (1836) |
| 3 - J. BOUSQUET | : | Thèse - NANCY | | (1961) | |
| 4 - J. BOUSQUET et J.C. REMY | : | C.R. | <u>254</u> | 691-2 | (1962) |
| 5 - VEGELIN | : | Z. Anal. Chem. | <u>52</u> | 755 | (1913) |
| 6 - SCHWICKERS | : | Z. Physik. Chem. | <u>16</u> | 303 | (1895) |
| 7 - ABEL et STADLER | : | Z. Physik. Chem. | <u>122</u> | 49 | (1926) |
| 8 - ANDREWS | : | J. Amer. Chem. Soc. | <u>25</u> | 756 | (1903) |
| 9 - DAVY | : | J. Phys. | <u>77</u> | 456 | (1814) |

- 10 - GORGE U : C.R. 102 1164 (1886)
- 11 - M. BERTHELOT : C.R. 84 1408 (1877)
Ann. Ch. Phys. (5) 12 312 (1877)
- 12 - V. PRING : Chem. News 109 73 (1914)
- 13 - ENGLER et MASSE : Liebig's Ann. 154 215 (1870)
- 14 - G. GUERON - M. PRETTRE - J. GUERON : Bull. Soc. Chim. (5) 3 295 (1936)
G. GUERON - M. PRETTRE - J. GUERON : Bull. Soc. Chim. (5) 3 1841 (1936)
- 15 - GARZAROLLI et TURNLACKH : Monatsch 22 955 (1902)
- 16 - M. DODÉ¹ et J. BASSET : Bull. Soc. Chim. (5) 2 344 (1935)
C.R. 199 670 (1934)
- 17 - BAYER et J. RAMSEY : J. Ann. Chem. Soc. 75 3802 (1935)
- 18 - J. SIGALLA et HERBO : J. Chim. Phys. 54 733 (1957)
Ann. Chim. Acti. 17 199 (1957)
- 19 - J. MYL - J. ECKSTEIN - U. VOBORNIK : Chim. (PRAGUE) 10 672-4 (1958)
- 20 - SCHULZE : J. Prakt. Chem. (2) 21 407 (1880)
- 21 - PATTERSON : Z. Anal. Chem. 9 362 (1870)
- 22 - J. P SIMMONS et C.F. PICKETT : J. Am. Chem. Soc. (2) 49 701-3 (1927)
- 23 - P. HAGENMULLER - M. RAULT - B. TANGUY : C.R. 249 2324-5 (1959)
- 24 - G. SCARPA : Atti. Accad. Lincei 5 955-61 (1915)

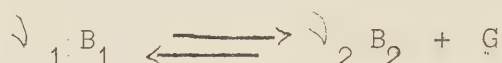
=====

==||==||==||==||==

==||==||==||==||==

- C O N C L U S I O N -

Dans ce travail nous avons étudié les réactions de dissociation du type



en prenant comme exemple la décomposition thermique de l'iodate de sodium en iodure de sodium et oxygène, dans le cas où le système est monovariant.

Le diagramme de fusion du système NaIO_3 , NaI que nous avons déterminé étant un diagramme simple à eutectique, la variance du système est égale à un :

1°) pour les températures inférieures à la température eutectique, (320°C) le système étant formé de NaI solide pur, de NaIO_3 solide pur et d'oxygène.

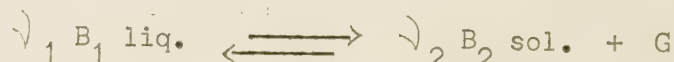
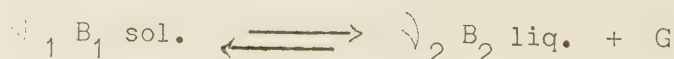
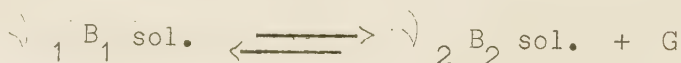
2°) pour les systèmes dont les point figuratifs sont situés entre le liquidus et le solidus, systèmes formés par :

NaIO_3 solide, liquide mixte ($\text{NaIO}_3 - \text{NaI}$), Oxygène

NaI solide, liquide mixte ($\text{NaIO}_3 - \text{NaI}$), Oxygène

Nous avons déterminé expérimentalement les pressions d'équilibre de ces systèmes en fonction de la température et nous les avons comparées aux valeurs calculées.

Nous avons vérifié expérimentalement les lois de variation de la pression d'équilibre en fonction de la température que nous avons établie théoriquement pour les équilibres



Nous avons ainsi montré que : 1°) pour le système B_1 solide, B_2 solide, Gaz : la pression d'équilibre croît constamment en fonction de la température.

2°) pour le système B_1 solide, liquide mixte B_1, B_2 , gaz ; la pression croît encore constamment en fonction de la température mais plus rapidement que pour le cas précédent.

3°) pour le système B_2 solide, liquide mixte B_1, B_2 , gaz la pression d'équilibre en fonction de la température.

a) ou bien décroît constamment jusqu'à une valeur nulle à la température de fusion de B_2 .

b) ou bien croît, passe par un maximum, puis décroît jusqu'à une valeur nulle, à la température de fusion du corps B_2 .

Nous avons alors calculé les pressions d'équilibre d'oxygène lors de la décomposition thermique de l'iodate de sodium. Ce calcul nous a amenés à déterminer les activités de NaI et de NaIO_3 le long des liquidus correspondants du diagramme de fusion. Or, la détermination des activités implique la connaissance des chaleurs de fusion de NaIO_3 et de NaI que nous avons dû mesurer directement tout en vérifiant la méthode de calcul mise au point par J. BOUSQUET.

Nous avons vérifié expérimentalement que les systèmes évoluent bien en accord avec les résultats de la partie théorique, et avons pensé que la différence entre les valeurs calculées et les valeurs mesurées sont dues au fait que nous n'avons pas pu faire intervenir les chaleurs spécifiques de NaI liquide et de NaIO_3 liquide, valeurs accessibles très difficilement par suite de l'instabilité de NaIO_3 liquide.

Enfin nous avons montré que la réaction de décomposition de NaIO_3 se fait exclusivement suivant la réaction.



même en présence d'iodure ; et qu'à cette réaction, se superpose souvent la réaction d'oxydation de l'iodure par l'oxygène en iode et oxyde de sodium à condition d'être en présence de vapeur d'eau même sous forme de traces.

T A B L E ' des M A T I E R E S

- Page -

<u>INTRODUCTION</u> .-	1
------------------------	---

<u>CHAPITRE I</u> .-	
Diagramme de Fusion du Système $\text{NaIO}_3 - \text{NaI}$	4
Bibliographie	11

<u>CHAPITRE II</u> .-	
Constantes Thermodynamiques de NaIO_3 et NaI	12
- Détermination des $C_p \text{NaIO}_3$	12
- Détermination de L_{NaI}	18
- Détermination de L_{NaIO_3}	19
- Calcul de L_{NaIO_3}	19
Bibliographie	23

<u>CHAPITRE III</u> .-	
Etude théorique des équilibres de dissociation monovariants	24
- Introduction	24
- Pressions d'équilibre à $T < T_e$	25
Application au système $\text{NaIO}_3 - \text{NaI} - \text{O}_2$	26
- Pressions d'équilibre à $T > T_e$	28
- Variations en fonction de T des pressions d'équilibre	30
Application au système $\text{NaIO}_{3\text{sol.}}$, liquide mixte, O_2	41
" " " $\text{NaI}_{\text{sol.}}$, liquide mixte, O_2	47

<u>CHAPITRE IV</u> .-	
Etude expérimentale des équilibres de dissociation monovariants	56
- Appareil	56
- Système $\text{NaIO}_{3\text{sol.}}$, liquide mixte ($\text{NaIO}_3, \text{NaI}$), O_2	59
" $\text{NaI}_{\text{sol.}}$, liquide mixte ($\text{NaIO}_3, \text{NaI}$), O_2	60
Conclusions des Chapitres III et IV	63
Bibliographie des Chapitres III et IV	64

.../...

Etude de la réaction de décomposition de NaIO_3	65
- Introduction	65
- Etude qualitative	66
- Etude quantitative	70
- Oxydation des Iodures alcalins	73
Conclusion	78
Bibliographie	80

<u>CÓNCLUSIÓN GENERAL</u>	82
-------------------------------------	----

- NOTATIONS - =====

Dans notre exposé, nous avons employé les notations utilisées par Monsieur DODÉ dans son ouvrage de Thermodynamique Chimique.

- Q° : chaleur de réaction standard à 298°K
- S_i° : entropie standard du corps i à 298°K
- ν_i : coefficient stoechiométrique du corps i
- C_i : capacité calorifique molaire du constituant i
- $\left(\frac{\partial S}{\partial \xi}\right)_{T,p}$: variation d'entropie lors de la réaction (α)
considérée à température et pression constantes.
- K : constante d'équilibre
- A : la lettre A est réservée à l'affinité, A_0 désignant l'affinité propre de la réaction.
- B : la lettre B est réservée à la dénomination des corps figurant dans une réaction.
- N_i : représente la fraction molaire du constituant i dans le système étudié.
- γ_i : représente le coefficient d'activité du constituant i
- a_i : représente l'activité du constituant i
- θ_i : représente la température absolue de fusion du constituant i pur.
- L_i : représente la chaleur de fusion du constituant i pur.
- h_i° : enthalpie standard du corps i liquide pur.
- h_i : enthalpie du constituant i dans le mélange.
- H_i° : enthalpie standard du corps solide pur.

=====

DEUXIEME THESE

Propositions données par la Faculté

Emploi des résistances et des thermistances en calorimétrie et micro-calorimétrie pour la mesure des températures et des flux de chaleur.

Vu

Les Membres du Jury

MM. M. PRETTE

CH. EYRAUD

S. TEICHNER

J. BOUSQUET

Vu et approuvé

Le Doyen de la Faculté

Des Sciences

J. BRACONNIER

Vu et accordé le permis d'imprimer

LYON le 11 Mai 1963

Le Recteur

Président du Conseil de l'Université

P. LOUIS

